



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Gebrauchsmusterschrift**
⑩ **DE 201 21 631 U 1**

⑤① Int. Cl. 7:
H 01 L 51/00

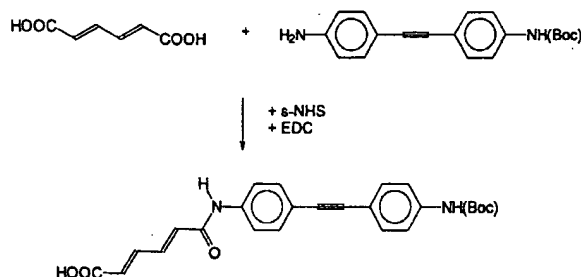
⑳ Aktenzeichen: 201 21 631.0
㉑ Anmeldetag: 9. 11. 2001
aus Patentanmeldung: 101 55 054.5
㉒ Eintragungstag: 18. 6. 2003
㉓ Bekanntmachung
im Patentblatt: 24. 7. 2003

DE 201 21 631 U 1

㉔ Inhaber:
Friz Biochem GmbH, 82152 Planegg, DE
㉕ Vertreter:
Kritzenberger & Zeuner, 80636 München

⑤④ Molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen, molekulare elektronische Baugruppe und elektronische Schaltung

⑤⑦ Molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen mit einer redoxaktiven Einheit mit einem Elektronendonator (D) und einem Elektronakzeptor (A), wobei der Elektronendonator und der Elektronakzeptor (A) jeweils eine Kontaktstelle (K1, K2) zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, und die Kontaktstellen (K1, K2) einen Ladungsträgertransport zu dem Bauelement und von dem Bauelement weg ermöglichen, bei dem die Kontaktstelle (K1, K2) von Elektronendonator (D) und Elektronakzeptor (A) jeweils eine permanente Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports über eine permanente chemische Bindung ist, wobei die Kontaktstelle jeweils einen der Bindungspartner der chemischen Bindung umfaßt.



DE 201 21 631 U 1

Beschreibung

Molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen, molekulare elektronische Baugruppe und elektronische Schaltung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet von Bauelementen molekularer Abmessungen zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen, und betrifft insbesondere ein molekulares elektronisches Bauelement, eine molekulare Bauelemente umfassende molekulare elektronische Baugruppe sowie eine elektronische Schaltung mit solchen molekularen Bauelementen oder Baugruppen.

Die technologische Weiterentwicklung der Mikroelektronik ist von der SIA (Semiconductor Industry Association) dokumentiert (SIA roadmap: www.sematech.org/public/publications). Darin wird die seit 1970 beobachtete Ver-
15 vierfachung der Komplexität von Elektronikchips pro Dreijahreszeitraum (Moore-sches Gesetz) auch für die nächsten zwei Jahrzehnte prognostiziert. Die Halbleitertechnologie wird dabei zunehmend an physikalische Grenzen stoßen, insbesondere da die notwendigen Strukturgrößen bald molekulare Größenordnungen
20 annehmen. Vor diesem Hintergrund wird zunehmend daran gearbeitet, elektronische Bauelemente mit Abmessungen von wenigen Nanometern – sogenannte nanoelektronische Bauelemente – zu realisieren.

In der Patentschrift DE 198 58 759 ist eine Schaltungsanordnung beschrieben, wie
25 nanoelektronische Bauelemente mit einem CMOS-Bauelement in einem Halbleitersubstrat kombiniert werden können. Die nanoelektronischen Bauelemente selbst werden in dieser Schrift jedoch nicht behandelt.

Als nanoelektronische Bauelemente sind Transistoren bekannt, die aus Halbleiterstrukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern bestehen. Beispielsweise
30 wird in F. G. Pikus et al. (Nanoscale field-effect transistors: An ultimate size analysis, Appl. Phys. Lett. 71 (25) (1997) 3661) wird ein nanoelektronisches CMOS-Bauelement beschrieben. Dabei handelt es sich um miniaturisierte „klassische“ Bauelemente auf der Basis von Halbleiterkristallen und nicht um Bauelemente, die
35 aus einzelnen Molekülen aufgebaut sind.

In US 4 539 507, US 5247190 und DE 197 35 653 sind Polymere als elektrolumineszierende Substanzen vorgestellt. Es werden Schichten der aktiven Materialien besprochen, die für die Herstellung von organischen Leuchtdioden (OLED) eingesetzt werden können. Einzelne Moleküle als getrennt kontaktierbare Einheiten werden in diesen Schriften nicht beschrieben.

Seit der Entdeckung der Fullere und der Entdeckung der Supraleitfähigkeit von n-dotierten Fullerenen, hat eine erhebliche Forschungsaktivität mit diesen geschlossenen Kohlenstoff-Molekülen (C_n -Molekülen mit $n \geq 60$) stattgefunden. Fullere können als Kristalle gezogen oder als epitaktische Schichten aufgetragen werden. Diese sogenannten Fullerite werden in DE 198 22 333 behandelt und können dotiert werden, um elektronische Bauelemente herzustellen.

In WO 98/39250 werden ebenfalls aus Fullerenen bestehende Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit 0,6 bis 100 nm Durchmesser und 5 bis 1000 nm Länge besprochen, die als molekulare elektrische Leiter für Quanteneffektbauteile, aber auch als Antennen für optische Frequenzen, STM- und AFM-Spitzen geeignet sind. Es wird eine Speicherzelle mit einem Nanobit (1,38 nm Durchmesser, 10-50 nm Länge) beschrieben, das über ebenso kleine molekulare „Drähte“ geschrieben und gelesen wird. Das Bit wird dabei aufgrund der bistabilen Lage eines kleinen Moleküls innerhalb eines Nanoröhrchens gespeichert. Als molekulare Drähte dienen dabei ebenfalls Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

Molekulare Leiter sind in vielen Ausführungsformen bekannt. In S. Kagoshima et al. (One-dimensional Conductors, Springer Verlag 1988) sind neben leitfähigen organischen Kristallen wie Fluoranthren-, Perylen-hexafluorophosphat und anderen Radikalkationensalzen der Arene vor allem leitfähige lineare Polymere beschrieben. Letztere umfassen Polyazetylene $(CH)_x$, Carbyne C_x , Schwefel-Stickstoff-Polymere $(SN)_x$, Polypyrrole und Phenylazetylene (= Phenylethyne). Oligo-Phenylethyne wurden von S. Creager et al. (J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1059-1064) als molekulare Drähte zwischen Goldelektroden und Ferrocenen eingesetzt. In J.D. Holmes (Science 287 (2000) 1471) werden Nanodrähte aus Siliziumkristallen mit Durchmessern von 4 bis 5 nm und Längen von einigen Mikrometern beschrieben.

In P. Fromherz (Phys. Blätter 57 (2001) 43) wird auf die elektrische Leitfähigkeit von Nervenzellen hingewiesen und deren funktionelle Kontaktierung auf Halblei-

terchips beschrieben. Dabei wird die Möglichkeit des Aufbaus hybrider Netzwerke aus Nervenzellen und Mikroelektronik in Aussicht gestellt.

- Aus WO 00/31101 ist bekannt, dass auch doppelsträngige Nukleinsäuren-
5 Oligomere, insbesondere doppelsträngige DNA, als molekularer elektrischer Leiter fungieren kann.

- Das Reaktionszentrum der Photosynthese (RC) ist ein weiteres natürliches System, in dem Ströme auf molekularer Ebene fließen. Auf der Basis der Strukturauf-
10 klärung von RCs der Purpurbakterien *Rhodospseudomonas viridis* (*R. viridis*) (J. Deisenhofer et al., Nature 318 (1985) 618) und *Rhodobacter sphaeroides* (*Rb. sphaeroides*) (C. Chang et al., FEBS Letters 205 (1986) 82) konnte der Mechanismus der Ladungstrennung detailliert aufgeklärt werden. Beide Reaktionszentren bestehen aus Pigmenten (einem Bakteriochlorophyll-Dimer P, zwei Bakteri-
15 ochlorophylle B_A und B_B, zwei Bakteriopheophytinen H_A und H_B sowie zwei Chinonen Q und Q_B), die in einer Proteinmatrix eingebettet sind. Im RC beginnt bei Lichteinstrahlung eine photochemische Reaktion, die einen Elektrontransfer und damit einen transmembranen elektrochemischen Potentialgradienten zur Folge hat, der letztendlich zur Synthese energiereicher Substanzen führt. Die photoindu-
20 zierte Ladungstrennung führt über eine Elektrontransferkette vom angeregten Zustand P* über B_A, H_A und Q bis zum letztendlichen Elektronenakzeptor Q_B. Nach zweifacher Reduktion wird dieser protoniert und löst sich als Q_BH₂ aus der Proteintasche. Es folgt eine Elektrontransferkette über mehrere Cytochrome, durch die unter anderem der primäre Elektronendonator P wieder reduziert wird. Bei Q_B-freien
25 RCs bildet sich durch die photoinduzierte Ladungstrennung innerhalb von 200 ps mit einer Quantenausbeute von 99,9% der Zustand P⁺Q⁻, der 100 ms lang stabil ist.

- Das Reaktionszentrum des thermophilen grünen Bakteriums *Chloroflexus auranti-*
30 *acus* (*Chl aurantiacus*) zeichnet sich durch eine Temperaturbeständigkeit bis ca. 90°C, wobei – trotz einer von den Purpurbakterien abweichenden Pigmentgaritur – die Elektrontransferprozesse in ähnlicher Weise ablaufen (R. Feick et al. in: Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria, ed. M.E. Michel-Beyerle, Springer-Verlag 1990, S. 181).

35

Alternativ zu photosynthetischen Reaktionszentren werden künstliche Donor-Akzeptor-Systeme hergestellt und deren Elektrontransfereigenschaften unter-

sucht. Von H. A. Staab et al. (Chem. Ber. 127 (1994) 231; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 2076; Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 251) werden Porphyrin-Chinon-Cyclophane als künstliche photosynthetische Reaktionszentren hergestellt und charakterisiert. Sie bestehen aus mindestens einem Porphyrin als Donor (D),
5 das mit mindestens einem Chinon als Akzeptor (A) verbrückt ist, und gehen bei optischer Anregung in den ladungstrennten Zustand D+A- über.

In WO 00/19550 werden künstliche photosynthetische Reaktionszentren bestehend aus einer Triade aus einem Porphyrin, das mit einem Fulleren-
10 Elektronenakzeptor (A) und einem Carotenoid-Elektronendonator (D) verbunden ist, beschrieben. Diese Triade geht ebenfalls durch photoinduzierten Elektrontransfer in den ladungstrennten Zustand D+A- über. Da dessen Lebensdauer stark magnetfeldabhängig ist, wird der Einsatz dieser Triade als magnetisch kontrollierter optischer oder optoelektronischer Schalter vorgeschlagen.

15 In WO 00/42217 wird ein Nukleinsäure-Oligomer beschrieben, an das ein Donor-Akzeptor-Komplex, insbesondere ein RC oder ein künstliches System, angebunden ist. Der Aufbau wird dazu verwendet, Ladungen auf das Oligomer zu übertragen und damit dessen Hybridisierungszustand elektrochemisch zu detektieren.

20 Selbstorganisierende Systeme zur Herstellung nanostrukturierter Systeme, bei denen sich kleinere Molekülbausteine durch Selbstorganisation zu größeren Einheiten zusammenfügen, sind in Whitesides et al. (Science 254 (1991) 1312) dargestellt. Für diese molekulare Nanotechnologie werden insbesondere Proteine
25 und Nukleinsäuren als Bausteine vorgeschlagen (C.M. Niemeyer et al., Biospektrum 1 (1999) 31; K.E. Drexler et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78 (1981) 5275). In J. Mbindyo et al. (Advanced Materials 13 (2001) 249) wird dargelegt, dass Gold-Nanodrähte durch Modifikation mit DNA selbstorganisierend angeordnet werden können.

30 In M. Scheffler et al. werden Trisoligonukleotide, d.h. verzweigte Oligonukleotide, die an den 3' Enden durch einen trifunktionellen Linker verknüpft sind, beschrieben und ein Verfahren angegeben, wie daraus mittels Selbstorganisation komplexe Nanostrukturen aufgebaut werden können.

35 Hier setzt die Erfindung an. Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, liegt die Aufgabe zugrunde, molekulare elektronische Bauelemente

bereitzustellen, mit denen einfach und effektiv nanoelektronische Schaltungen aufgebaut werden können.

- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das molekulare elektronische Bauelement nach Anspruch 1 und Anspruch 2, die molekulare elektronische Baugruppe nach Anspruch 23, und die elektronische Schaltung nach Anspruch 31 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

- 10 Erfindungsgemäß umfaßt ein molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen eine redoxaktive Einheit mit einem Elektrondonor und einem Elektronakzeptor, wobei der Elektrondonor und der Elektronakzeptor jeweils eine Kontaktstelle zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, und die Kontaktstellen einen Ladungsträgertransport zu dem Bauelement und von dem Bauelement weg ermöglichen. Dabei stellt die Kontaktstelle von Elektrondonor und Elektronakzeptor jeweils eine permanente Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports über eine permanente chemische Bindung dar, wobei die Kontaktstelle jeweils einen der Bindungspartner der chemischen Bindung umfaßt.
- 15 20 Nach einer anderen Ausgestaltung der Erfindung umfaßt ein molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen eine redoxaktive Einheit mit einem Elektrondonor und einem Elektronakzeptor, wobei der Elektrondonor und der Elektronakzeptor jeweils eine Kontaktstelle zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, und die Kontaktstellen einen Ladungsträgertransport zu dem Bauelement und von dem Bauelement weg ermöglichen. Dabei stellt eine erste der Kontaktstellen von Elektrondonor und Elektronakzeptor eine permanente Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports über eine permanente chemische Bindung dar, wobei die erste Kontaktstelle einen der Bindungspartner der chemischen Bindung umfaßt. Eine zweite der Kontaktstellen von
- 25 30 Elektrondonor und Elektronakzeptor stellt eine temporäre Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports ohne dauerhafte Anbindung einer Substanz an die Kontaktstelle dar.

- 35 Als redoxaktive Einheit wird im Rahmen der Erfindung eine Einheit mit mindestens einem Elektron-Donor und mindestens einem Elektron-Akzeptor verstanden. Die Begriffe Elektron-Donor und Elektron-Akzeptor bezeichnen dabei redoxaktive Substanzen. Bei einem Elektron-Donor handelt es sich um ein Molekül, das unmittel-

- bar oder nach Einwirkung bestimmter äußerer Umstände ein Elektron an einen Elektron-Akzeptor transferieren kann. Umgekehrt handelt es sich bei einem Elektron-Akzeptor um ein Molekül, das unmittelbar oder nach Einwirkung bestimmter äußerer Umstände ein Elektron von einem Elektron-Donor aufnehmen kann. Ein solcher äußerer Umstand ist z. B. die Lichtabsorption durch den Elektron-Donor oder -Akzeptor einer photoinduzierbar redoxaktiven Einheit. Durch Einstrahlung von Licht bestimmter oder beliebiger Wellenlänge gibt der Elektron-Donor D an den/einen Elektron-Akzeptor A ein Elektron ab und es bildet sich, zumindest temporär, ein ladungsgetrennter Zustand D^+A^- aus oxidiertem Donor und reduziertem Akzeptor. Ein weiterer solcher äußerer Umstand kann z. B. die Oxidation oder Reduktion des Elektron-Donors oder -Akzeptors einer chemisch induzierbar redoxaktiven Einheit durch ein externes Oxidations- oder Reduktionsmittel sein, also z. B. die Übertragung eines Elektrons auf den Elektron-Donor durch ein Reduktionsmittel bzw. die Abgabe eines Elektrons durch den Elektron-Akzeptor an ein Oxidationsmittel sein. Die Fähigkeit als Elektron-Donor oder -Akzeptor zu wirken ist relativ, d. h. ein Molekül, das unmittelbar oder nach Einwirkung bestimmter äußerer Umstände gegenüber einem anderen Molekül als Elektron-Donor wirkt, kann gegenüber diesem Molekül unter abweichenden experimentellen Bedingungen oder gegenüber einem dritten Molekül unter gleichen oder abweichenden experimentellen Bedingungen auch als Elektron-Akzeptor wirken. Für weitere Einzelheiten und Definitionen wird auf den Abschnitt "Photoinduzierbar und chemisch induzierbar redoxaktive Einheiten" der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-199 26 457 verwiesen, deren Offenbarung insoweit in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.
- Die Erfindung beruht also auf dem Gedanken, einen Komplex aus Elektrondonor und Elektronakzeptor mit spezifischen Kontaktstellen zu versehen und als molekulares elektronisches Bauelement einzusetzen, das über seine Kontaktstellen mit anderen Bauelementen verknüpft werden kann, um extrem miniaturisierte elektronische Schaltungen aufzubauen.
- Durch Verknüpfung von zwei oder mehr solcher Bauelemente über die Kontaktstellen entstehen elektronische Baugruppen, die von ihrer elektrischen Funktion her beispielsweise ein Logikgatter, ein Speicherelement, einen Verstärker, oder einen Sensor bilden können.
- Durch Anbindung einer Baugruppe, oder mehrerer über lineare Verbindungsmoleküle verbundener Baugruppen an eine elektrisch leitende Oberfläche entsteht eine

elektronische Schaltung, die von außen in gewohnter Weise über Anschlüsse der leitenden Oberfläche betrieben werden kann.

- Um eine erfindungsgemäße elektronische Schaltung herzustellen, wird beispielsweise in Lösung
- 5 - zumindest ein erstes Bauteil zugegeben, wobei ein Bauteil ein vorgenanntes Bauelement, eine vorgenannte molekulare elektronische Baugruppe, oder ein leitfähiges lineares Verbindungsmolekül umfaßt,
- zumindest ein weiteres Bauteil zugegeben,
- 10 wobei das erste und das weitere Bauteil jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß das erste und das weitere Bauteil sich an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden,
- der Schritt des Zugabens weiterer Bauteile wiederholt,
- 15 wobei das weitere Bauteil und eines der bereits verbundenen Bauteile jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß sich die Bauteile an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden, bis eine Anzahl an vorbestimmten Bauteilen miteinander verbunden ist, und
- 20 - die miteinander verbundenen Bauteile werden auf eine leitfähige Oberfläche aufgebracht.

- Alternativ kann die Schaltung von der leitfähigen Oberfläche her aufgebaut werden. Dann wird eine leitfähige Oberfläche bereitgestellt, und es wird in Lösung
- 25 - zumindest ein erstes Bauteil zugegeben und mit der leitfähigen Oberfläche verknüpft,
- zumindest ein weiteres Bauteil zugegeben,
- wobei das erste und das weitere Bauteil jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß das erste und das
- 30 weitere Bauteil sich an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden,
- der Schritt des Zugabens weiterer Bauteile wiederholt,
- wobei das weitere Bauteil und eines der bereits verbundenen Bauteile jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß sich die Bauteile an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung
- 35 miteinander verbinden, bis eine Anzahl an vorbestimmten Bauteilen miteinander verbunden ist.

Dabei ergibt sich als besonderer Vorteil, daß eine solche elektronische Schaltung selbstorganisiert hergestellt werden kann, da sich die einander entsprechenden Bindungspartner der zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden. Auch lassen sich gleichartige Bauelemente gleichzeitig in großer Zahl miteinander verbinden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen, Merkmale und Details der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung der Ausführungsbeispiele und den Zeichnungen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert werden. Dabei sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente dargestellt. Es zeigt

Fig. 1a Verknüpfung zweier molekularer Leiter (ein funktionalisiertes Polyazetylen und ein Phenylazetylen) über Carboxy- und Amino-Kontaktstellen. Um eine Polymerisation zu vermeiden, wird statt einer zweiten Amino-Kontaktstelle eine Boc-geschützte Aminogruppe verwendet (rechts im Bild). Zur Ausbildung der Amidbindung wird N-Hydroxysulfosuccinimid (s-NHS) und (3-Dimethylaminopropyl)-carbodiimid (EDC) hinzugegeben. Nach erfolgter Verknüpfung kann die geschützte Aminogruppe entschützt und als weitere Kontaktstelle eingesetzt werden.

Fig. 1b Spezifische Verknüpfung zweier molekularer elektrischer Leiter bestehend aus doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren (A,C,G,T) mit je zwei Kontaktstellen (K1 und K2 bzw. K2 und K3) bestehend aus einzelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren (Sequenzen S1 und S2 bzw. S2 und S3). Dazu müssen die zu verknüpfenden Sequenzen S2 und S2 zueinander komplementär sein, was durch die Unterstreichung (S2) ausgedrückt wird. Ist der Widerstand des doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomers im Vergleich zu den übrigen Bauelementen in einer Schaltung nicht vernachlässigbar (typischerweise bei Oligomeren mit mehr als 20 Basenpaaren), so wird das entsprechende Bauelement als molekularer Widerstand bezeichnet. Rechts im Bild ist eine symbolische Darstellung molekularer Widerstände gezeigt.

- Fig. 1c Verknüpfung eines photosynthetischen Reaktionszentrums (RC) von *Rb. sphaeroides* über die Chinon-Bindungstasche an einen molekularen Widerstand. Der molekulare Widerstand ist in diesem Beispiel ein modifiziertes Ubichinon (UQmod), bestehend aus einer Kette von Isoprenoideinheiten und zwei Kontaktstellen – einer Carboxygruppe und einem Chinon.
- Fig. 2a Molekulare Diode in Durchlassrichtung ($U_{DA} > \Delta\phi$).
- Fig. 2b Molekulare Diode in Sperrrichtung ($U_{DA} < 0$): Die Diode sperrt im Spannungsbereich $0 > U_{DA} > U_B$ (links). Übersteigt die Diodenspannung U_{DA} betragsmäßig die Durchbruchspannung U_B , so fließt auch in Sperrrichtung ein Strom (rechts).
- Fig. 2c Beispiel einer molekularen Diode bestehend aus einem verbrückten Porphyrin-Chinon-System und zwei Kontaktstellen K1 und K2. Das Porphyrin-Chinon-System besteht aus einem Donor D – einem Porphyrin – und einem Akzeptor A – einem Chinon, die zweifach miteinander verbrückt sind. Der Donor ist mit einer Boc-geschützten Aminogruppe modifiziert – der Kontaktstelle K1 – und der Akzeptor mit einer Carboxy-Gruppe als Kontaktstelle K2. Die Reste R stehen im Ausführungsbeispiel für Methylgruppen (Standard) oder Wasserstoffatome, andere Alkylgruppen, Methoxygruppen, Halogene sowie halogenierte Gruppen. Rechts im Bild ist eine symbolische Darstellung dieser Diode gezeigt.
- Fig. 3a Beispiel einer molekularen Photodiode bestehend aus einem photosynthetischen Reaktionszentrum von *Rb. sphaeroides* (RC) und zwei Kontaktstellen K1 und K2. Das RC umfasst insbesondere einen Donor D – den primären Donor oder special pair (P) – und einen Akzeptor A – das mit einer Carboxy-Gruppe versehene Chinon Q. Bei optischer Anregung ($h\nu$) findet ein Elektrontransfer von P nach Q statt – es bildet sich der Zustand P^+Q^- . Die positive Ladung auf P kann über die Kontaktstelle K1 – einer spezifischen Bindungstasche für Cytochrom c^+ (Cyt c^+) abgegriffen werden. Das Elektron auf Q kann über die Kontaktstelle K2 – die Carboxygruppe des modifizierten Chinons abgezogen werden. Durch fortlaufenden lichtinduzierten Elektrontransfer fließt letztendlich ein Photostrom.
- Fig. 3b Beispiel einer molekularen Photodiode bestehend aus einem verbrückten Porphyrin-Chinon-System und zwei Kontaktstellen K1 und K2. Im Gegensatz zum System in Fig. 2c ist lediglich der Donor-Akzeptor-Abstand durch den Einsatz verlängerter Verbrückungsmoleküle erhöht.

- Fig. 3c Beispiel einer molekularen Photodiode bestehend aus einem doppelt verbrückten Porphyrin-Chinon-Chinon-System und zwei Kontaktstellen K1 und K2. Dieses Ausführungsbeispiel umfasst neben einem Akzeptor A, der mit der Kontaktstelle K2 und einem Chloratom substituiert ist, einen intermediären Akzeptor I, über den der Elektrontransfer von D nach A vermittelt wird.
- Fig. 3d Beispiel einer molekularen Photodiode bestehend aus einem Bacteriochlorophyllderivat als Donor D und einem Pyrrolo-Chinolino-Chinon als Akzeptor A, die miteinander verbrückt sind, einer permanenten Kontaktstelle K2 und einer temporären Kontaktstelle K1. Als Zentralatom M des Bacteriochlorophyllderivats wird vorzugsweise ein Zink-Atom eingesetzt. Das externe Reduktionsmittel (Red) ermöglicht über die Kontaktstelle K1 einen Elektronenübertrag auf den Donor.
- Fig. 4a Beispiel eines molekularen NPN-Transistors basierend auf einem doppelt verbrückten Chinon-Porphyrin-Chinon-System. Kollektor C und Emitter E bestehen beide aus einem Chinon mit jeweils einer Kontaktstelle KC bzw. KE und sind mit der Basis B – einem Porphyrin mit der zugehörigen Kontaktstelle KB – verbrückt. Rechts im Bild ist eine symbolische Darstellung dieses Transistors gezeigt.
- Fig. 4b Energieschema und Funktionsprinzip eines molekularen NPN-Transistors.
- Fig. 5 Vorgehensweisen bei der Kombination und Kontaktierung molekularer elektronischer Bauelemente am Beispiel der Kontaktierung einer molekularen Diode über einen molekularen Leiter auf einer Goldoberfläche: a) Aufbau des Systems in Lösung und nachfolgende Aufbringung auf der Oberfläche. b) Sukzessiver Aufbau des Systems an der Oberfläche.
- Fig. 6 Beispiel eines molekularen Inverters auf einem Chip 100 mit Mikrokontakten 111 und makroskopischen Anschlüssen 112, umfassend einen molekularen Transistor 10, einen molekularen Widerstand 20 und ein Verbindungsstück 30. Die Verbindung der molekularen Bauelemente wird über Kontaktstellen aus Oligonukleotiden hergestellt.

1. Kontaktstellen, molekulare elektrische Leiter und Widerstände

Zunächst werden beispielhaft Kontaktstellen, molekulare elektrische Leiter und Widerstände, wie sie bei den molekularen Bauelementen der Erfindung verwendet werden, erläutert.

Beispiele für bei der Erfindung verwendeter Kontaktstellen sind:

- a) Funktionelle chemische Gruppen, wie Aminogruppen und damit spezifisch verknüpfbare Kopplungsgruppen (z. B. Carboxy- und Hydroxygruppen, Isothiocyanate, Sulfonylchloride, Aldehyde und aktivierte Ester, insbesondere Succinimidyl-Ester) oder Thiolgruppen und damit spezifisch verknüpfbare Kopplungsgruppen (z. B. Alkylhalide, Haloazetamide, Maleinimide, Aziridine sowie symmetrische Disulfide) oder Hydroxygruppen und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen (z. B. Acyl-Azide, Isocyanate, Acyl-Nitrile sowie Acyl-Chloride) oder Aldehyde, Ketone und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen (z. B. Hydrazine und aromatische Amine).

Die funktionellen chemischen Gruppen oder die Kopplungsgruppen können dabei teilweise mit Schutzgruppen zur Blockierung bestimmter Verknüpfung versehen sein. Dadurch können zwei gleichartige funktionelle chemische Gruppen verwendet werden. Zunächst ist der Gruppen ist zunächst geschützt und nur die andere steht für eine Reaktion zu Verfügung. So werden nur die gewünschten Verbindungen eingegangen und eine Polymerisation vermieden. Nach Abschluß der ersten Reaktion kann die Schutzgruppe für die zweite Reaktion entfernt, die geschützte Gruppe also entschützt werden.

In Figur 1a ist beispielsweise die Verknüpfung einer Carboxy-Kontaktstelle eines molekularen Leiters mit einer Amino-Kontaktstellengruppe eines anderen Leiters gezeigt. Um eine Polymerisation zu vermeiden und dennoch eine weitere Verknüpfung zuzulassen, ist eine der beiden Amino-Funktionen mit einer Boc-Schutzgruppe versehen, die nach der Verknüpfung der beiden Leiter in saurer Umgebung entschützt werden kann. Dabei steht Boc für tert.-Butoxycarbonyl ($-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

- b) Einzelsträngige Nukleinsäuren-Oligomere mit spezifischer Sequenz. Vorzugsweise werden DNA-, RNA- oder PNA-Oligonukleotide bestehend aus 5 bis 30 – im gezeigten Beispiel 12 – Nukleotiden eingesetzt. Auf diese Weise kann eine hohe

Anzahl verschiedener spezifischer Kontaktstellen realisiert werden. Figur 1b zeigt eine spezifische Verknüpfung zweier molekularer elektrischer Leiter bestehend aus doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren (A,C,G,T) mit je zwei Kontaktstellen (K1 und K2 bzw. K2 und K3) bestehend aus einzelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren (Sequenzen S1 und S2 bzw. S2 und S3). A,G,C und T stehen dabei für Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin, ss für Einzelstrang (single strand) und ds für Doppelstrang (double strand). Dazu müssen die zu verknüpfenden Sequenzen S2 und S2 zueinander komplementär sein, was durch die Unterstreichung (S2) ausgedrückt wird. Ist der Widerstand des doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomers im Vergleich zu den übrigen Bauelementen in einer Schaltung nicht vernachlässigbar (typischerweise bei Oligomeren mit mehr als 20 Basenpaaren), so wird das entsprechende Bauelement im folgenden als molekularer Widerstand bezeichnet. Rechts im Bild ist eine symbolische Darstellung molekularer Widerstände gezeigt.

c) Spezifische Bindungsstellen an Proteinen und Enzymen sowie deren jeweilige Bindungspartner, beispielsweise beim photosynthetischen Reaktionszentrum (RC) die Chinon-Bindungstasche und die Andockstelle für das Cytochrom c in der Nähe des Bakteriochlorophyll-Dimers oder die Biotin-Bindungstasche des Avidins. Figur 1c zeigt beispielsweise die Verknüpfung eines photosynthetischen Reaktionszentrums von Rb. sphaeroides über die Chinon-Bindungstasche an einen molekularen Widerstand, in diesem Fall ein modifiziertes Ubichinon. Dieses besteht aus einer Kette von Isoprenoid-Einheiten mit zwei endständigen Kontaktstellen – an einem Ende eine Carboxygruppe und am anderen Ende einem Chinon. Letzteres passt genau in die Bindungstasche des Reaktionszentrums und bildet darin, ebenso wie das natürliche Ubichinon, eine spezifische Bindung aus.

Die Herstellung dieses Ubichinons mit reaktiver Seitengruppe ist in der Patentanmeldung DE 100 57 415 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt in diesem Umfang in die vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Für die Verknüpfung von RC und modifiziertem Ubichinon wird zunächst das natürliche Ubichinon aus dem RC extrahiert und anschließend das RC mit leerer Bindungstasche mit dem modifizierten Ubichinon rekonstituiert (Gunner, M.R., Robertson, D.E., Dutton, P.L., 1986, J. Phys. Chem., Vol. 90, 3783-3795, vgl. WO 00/42217).

d) Photoaktivierbare Crosslinker, wie beispielsweise Aryl-Azide und Benzophenon-Derivate.

e) Komplexbildende Ionen, insbesondere Übergangsmetallionen, und daran assoziierte Liganden, beispielsweise Oligopyrrole.

- 5 f) Temporäre Kontaktstellen umfassend eine redoxaktiven Substanz, die zugänglich ist für eine weitere redoxaktive Substanz in Lösung und mit dieser in einem bestimmten Potentialbereich ein Elektron austauschen kann. Ein Beispiel dieser temporären Kontaktstelle ist in Figur 3d gezeigt, und wird weiter unten genauer beschrieben.

10

Im Rahmen dieser Erfindung wird unterschieden zwischen permanenten Kontaktstellen, die eine elektrische Leitfähigkeit über eine permanente chemische Bindung vermitteln, und temporären Kontaktstellen, die einen Elektrontransfer zu gelösten redoxaktiven Substanzen vermitteln, ohne dass diese Substanzen dauerhaft an die Kontaktstelle gebunden werden. Bei den Kategorien a), b), d) und e) der genannten Beispiele handelt es sich um permanente Kontaktstellen. Dies gilt ebenso für die Biotin-Bindungstasche und die Chinonbindungstasche der Kategorie c), die jeweils eine stabile Bindung mit einem Biotin bzw. einem Chinon eingehen. Die Andockstelle für das Cytochrom c bindet dieses nur temporär und ist daher, ebenso wie die Kategorie f) den temporären Kontaktstellen zuzuordnen.

20

Molekulare Leiter

Als molekulare elektrische Leiter (Drähte) werden leitfähige Moleküle oder Kristalle eingesetzt, die an beiden Enden mit Kontaktstellen versehen sind.

25

Beispiele für molekulare Drähte umfassen lineare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyazetylene $(CH)_x$ (Fig. 1a links), Carbyne C_x , Schwefel-Stickstoff-Polymere $(SN)_x$ und Polypyrrole und Phenylazetylene (Oligo-Phenylethynyle, Fig. 1a rechts), als auch doppelsträngige Nukleinsäuren-Oligomere, (z.B. Fig. 1b: DNA, RNA oder PNA), biologische Nervenzellen, Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Nanotubes), Silizium-Nanodrähte und leitfähige organische Kristalle, wie Fluoranthen-, Perylen-hexafluorophosphat oder andere Radikalkationensalze der Arene.

30

35 Molekularer Widerstand

Jeder der oben genannten molekularen Drähte kann als elektrischer Widerstand eingesetzt werden, wenn die Länge des Drahts so gewählt wird, dass bei der ge-

gebenen spezifischen Leitfähigkeit des Drahts der gewünschte Widerstand erreicht wird (vgl. Fig. 1b). Darüber hinaus können folgendermaßen Widerstände in die oben genannten Drähte eingebaut werden:

- 5 a) Bei Drähten aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhöht sich der elektrische Widerstand durch Einbau einzelner gesättigter Kohlenstoffatome.
- b) Bei Drähten aus doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren wird der Widerstand erhöht durch den Einbau von Basenfehlanpassungen oder Abschnitten einzelsträngiger Nukleinsäuren-Oligomeren.
- 10 c) Die Leitfähigkeitseigenschaften von Nanokohlenstoffröhrchen werden durch den Einbau von Fremdatomen (Dotierung) verändert.

15 2. Diode

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Donor-Akzeptor-Komplex als gleichrichtende Diode eingesetzt – in Analogie zu einer Halbleiterdiode, wobei der Donor dem p-dotierten Halbleiter und der Akzeptor dem n-dotierten Halbleiter entspricht. Die Funktionsweise wird anhand der Figur 2 erläutert.

Diode in Durchlassrichtung (Fig. 2a):

Um die erfindungsgemäße Diode in Durchlassrichtung zu betreiben, wird an den Donor-Akzeptor-Komplex eine Spannung $U_{DA} > \Delta\phi$ angelegt, derart, dass sich der Donor D auf einem Potential $\phi_D > \phi_{D/D^+}$ und der Akzeptor A auf einem Potential $\phi_A < \phi_{A/A^-}$ befindet. Dabei bezeichnet ϕ_{D/D^+} das Potential, bei dem die neutrale und die oxidierte Form des Donors im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorliegen, ϕ_{A/A^-} das Potential, bei dem die neutrale und die reduzierte Form des Akzeptors im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorliegen, und $\Delta\phi = \phi_{D/D^+} - \phi_{A/A^-}$ die Differenz der beiden Potentiale.

Bei Anlegen dieser Potentiale wird der Donor über seine elektrische Kontaktierung oxidiert und der Akzeptor über seine elektrische Kontaktierung reduziert, so dass der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- entsteht. Für die Anwendung als Diode wird der Donor-Akzeptor-Komplex erfindungsgemäß derart optimiert, dass eine schnelle Rekombination des Zustands D^+A^- aufgrund eines Elektrontransfers von A^- nach D^+ möglich ist. Dies kann beispielsweise durch eine Verringerung des Abstands

- von Donor und Akzeptor oder eine Auswahl von Donors und Akzeptor mit geeigneten Energieniveaus erfolgen. Der rekombinierte Zustand DA wird wiederum durch einen Stromfluss über die elektrischen Kontaktierungen in den ladungsgetrenten Zustand gebracht. Aufgrund fortlaufender Rekombination fließt
- 5 ein Strom in Durchlassrichtung, solange die Spannung U_{DA} anliegt.

Diode in Sperrrichtung (Fig. 2b):

- Wird an die Diode eine Spannung $U_{DA} < \Delta\phi$ angelegt, so bleibt der Donor-Akzeptor-Komplex im Grundzustand DA. Wird keine Energie von außen zugege-
- 10 ben, z.B. durch Bestrahlung von Licht oder durch thermische Energie, so ist die Generationsrate, d.h. die Bildungsrate des ladungsgetrenten Zustands D^+A^- gering (bei $T=0$ ist sie null). Es kommt zu keiner Ladungstrennung und somit zu keinem Stromfluss – die Diode sperrt (Fig. 2b, links im Bild).
- 15 Ebenso wie bei einer Halbleiterdiode tritt bei der molekularen Diode bei zu hoher Sperrspannung ein Durchbruch auf: Wird eine Sperrspannung betragsmäßig größer als die Durchbruchspannung $U_B = \phi_{D/D^-} - \phi_{A/A^+}$ angelegt, derart, dass sich der Donor D auf einem Potential $\phi_D < \phi_{D/D^-}$ und der Akzeptor A auf einem Potential $\phi_A > \phi_{A/A^+}$ befindet, so bildet sich der ladungsgetrente Zustand D^+A^+ . Dabei bezeichnet
- 20 ϕ_{D/D^-} das Potential, bei die neutrale und die reduzierte Form des Donors im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorliegt, ϕ_{A/A^+} das Potential, bei dem die neutrale und die oxidierte Form des Akzeptors im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorliegt. Der Zustand D^+A^+ rekombiniert sofort aufgrund eines internen Elektrontransfers. Der rekombinierte Zustand DA wird wiederum durch
- 25 einen Stromfluss über die elektrischen Kontaktierungen in den ladungsgetrenten Zustand gebracht. Aufgrund fortlaufender Rekombination fließt daher auch ein Strom in Sperrrichtung, solange eine Sperrspannung oberhalb der Durchbruchspannung U_D anliegt (Fig. 2b, rechts im Bild).

30 Beispiel eines als Diode einsetzbaren Donor-Akzeptor-Komplexes:

- Ein Beispiel der erfindungsgemäßen molekularen Diode basiert auf einem verbrückten Porphyrin-Chinon-System (vgl. Staab, H. A.; Krieger, C.; Anders, C.; Rückemann, A., Chem. Ber. 1994, 127, 231-236) und umfasst zusätzlich jeweils eine Kontaktstelle für das Porphyrin als Donor D und das Chinon als Akzeptor A
- 35 (Figur 2c). Das Porphyrin-Chinon-System besteht aus einem Donor D – einem Porphyrin – und einem Akzeptor A – einem Chinon, die zweifach miteinander verbrückt sind. Der Donor ist mit einer Boc-geschützten Aminogruppe modifiziert –

der Kontaktstelle K1 – und der Akzeptor mit einer Carboxy-Gruppe als Kontaktstelle K2. Die Reste R stehen im Ausführungsbeispiel für Methylgruppen (Standard) oder Wasserstoffatome, andere Alkylgruppen, Methoxygruppen, Halogene sowie halogenierte Gruppen. Rechts in der Darstellung der Fig. 2c ist eine symbolische
5 Darstellung dieser Diode gezeigt.

Die Kontaktstelle des Chinons besteht dabei aus einer Carboxy-Gruppe, über die eine chemische Bindung sowie eine elektrische Kontaktierung des Akzeptors (auf dem Potential φ_A) möglich ist. Die Kontaktstelle des Porphyrins ist eine Boc-
10 geschützte Aminogruppe zur chemischen Bindung sowie elektrischen Kontaktierung des Donors (auf dem Potential φ_D).

Die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale dieser Porphyrin-Chinon-Systeme liegen in der folgenden Größenordnung (in Dichlormethan, Potentiale relativ zu Ferrocen): $\varphi_{D/D^+} = +0,3 \text{ V}$, $\varphi_{A/A^-} = -1,3 \text{ V}$, $\varphi_{D/D^-} \sim -1,4 \text{ V}$, $\varphi_{A/A^+} \geq 0,4 \text{ V}$. Daraus ergibt
15 sich eine Schwellspannung von $\Delta\varphi = 1,6 \text{ V}$, oberhalb derer die Diode leitend wird. Für das Sperrverhalten sind neben der Diode selbst die Eigenschaften der Umgebung bzw. des Lösungsmittels zu beachten. Beispielsweise fließt in Wasser oberhalb eines Potentials von $+1,1 \text{ V}$ ein Elektrolysestrom. Wenn Umgebungseffekte
20 keine Rolle spielen, beträgt die Durchbruchspannung in Sperrrichtung ca. $U_B = \varphi_{D/D^-} - \varphi_{A/A^+} \cong -2,8 \text{ V}$.

Die Rekombinationszeit aus dem ladungsgetrennten Zustand D^+A^- wurde zu ca. 40 ps bestimmt (Pöllinger, F.; Musewald, C.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E.;
25 Anders, C.; Futscher, M.; Voit, G.; Staab, H. A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 2076-2080). Unter der Voraussetzung, dass der Elektrontransfer über die Kontaktstellen nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, d. h. kürzer dauert als 40 ps, ergibt sich ein maximaler Durchlassstrom von 4 nA pro Molekül.

30 3. Photodiode

Um den erfindungsgemäßen Donor-Akzeptor-Komplex als Photodiode einzusetzen, wird der Komplex unterhalb der Durchlassspannung bzw. in Sperrrichtung betrieben, d. h. eine Spannung $U_{DA} < \Delta\varphi$ angelegt. Der Komplex wird insofern optimiert, dass bei Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere
35 Licht, die Generationsrate des Zustands D^+A^- bei Lichteinstrahlung möglichst groß und die Rekombinationsrate möglichst gering ist. Darüber hinaus wird die Photodiode so angeordnet, dass eine externe Bestrahlung mit Licht möglich ist, d.h. ins-

besondere, dass auf der der Bestrahlung zugewandten Seite lichtdurchlässige Materialien für die Kontaktierung und Isolierung der Photodiode verwendet werden.

Ein Beispiel eines als Photodiode geeigneten Komplexes, der bereits von der Natur optimiert wurde, ist das Reaktionszentrum der Photosynthese (Fig. 3a). Beispielsweise werden die bakteriellen Reaktionszentren (RC) von *Rb. sphaeroides* bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren bzw. nahen infraroten Bereich zur effizienten Ladungstrennung angeregt. Dabei findet innerhalb einer Zeit von 200 ps ein Elektrontransfer vom primären Donor D (P) über mehrere Zwischenschritte bis zu einem Chinon Q (bzw. Akzeptor A) statt, woraus sich der Zustand P^+Q^- ergibt. (Das RC besitzt noch eine weitere Chinonbindungstasche für ein zweites Chinon Q_B als nachfolgenden Akzeptor. Dieses zweite Chinon ist jedoch nur sehr schwach gebunden und ist nach dem Austausch des ersten Chinons Q (vgl. Abschnitt 1c) nicht mehr vorhanden.) Aufgrund geringer Rekombinationsraten findet die Ladungstrennung mit einer Quantenausbeute von über 99% statt. Bei Kontaktierung des primären Donors P und des Chinons Q kann der durch die lichtgetriebene Ladungstrennung verursachte Stromfluss über die Kontakte abgegriffen werden. Eine Kontaktierung von P ist insbesondere durch das natürliche Cytochrom c (Cyt c) möglich, das an der spezifischen Kontaktstelle K1 am RC andocken kann. Dieses Molekül kann ein Elektron auf den oxidierten Donor P^+ abgeben, indem es vom einfach positiv geladenen Zustand $Cyt\ c^+$ in den zweifach positiv geladenen Zustand $Cyt\ c^{2+}$ übergeht. Darüber hinaus übernimmt es den Ladungstransport in Lösung bis zu einer Gegenelektrode, an es wieder reduziert werden kann. Das Chinon Q ist mit einer Carboxy-Gruppe modifiziert, die als zweite Kontaktstelle K2 dient, über die das Bauelement beispielsweise an eine Goldelektrode angebunden werden kann.

Das Chinon lässt sich durch eine chemische Modifikation (Patentanmeldung DE 100 57 415, deren Offenbarung wird in diesem Umfang in die vorliegende Anmeldung aufgenommen) mit einer Carboxy-Gruppe versehen, die als zweite Kontaktstelle dient, über die eine funktionelle Anbindung möglich ist. Die Anbindung kann an einen molekularen Leiter und/oder an eine leitfähige Oberfläche erfolgen, beispielsweise an eine mit amino-terminierten Thiolen belegte Goldoberfläche.

Ein alternativer Weg, das RC mit Kontaktstellen zu versehen, besteht darin, funktionelle Gruppen kovalent an die Proteinmatix des RC in der direkten Umgebung des Donors bzw. des Akzeptors anzubinden. Insbesondere kann das RC über ei-

nen photoaktivierbaren Linker, beispielsweise Benzophenonsäure (BPA) angebunden werden.

5 Unter der Voraussetzung, dass der Elektrontransfer über die Kontaktstelle K2 nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, können pro Molekül folgende Photoströme erreicht werden:

10 Für die Übertragung des ersten Elektrons ist die Elektrontransferzeit vom Cyt c auf den primären Donor P geschwindigkeitsbestimmend. Sie beträgt ca. 1 μ s, woraus sich ein Einschaltstrom von 0,2 pA ergibt. Im stationären Fall ist bei ausreichender Beleuchtung des RC (mindestens $3 \cdot 10^4$ absorbierte Photonen pro Sekunde) die Diffusionszeit des Cyt c strombegrenzend.

15 Sie hängt von der Geometrie der Gesamtanordnung sowie der Konzentration des Cyt c ab und liegt bei etwa 300 μ s (R. K. Clayton & W. R. William (Ed.), The Photosynthetic Bacteria, Plenum Press 1978, S. 446). Es ergibt sich daraus ein maximaler stationärer Photostrom von 0,5 fA pro Molekül.

20 Werden die molekularen Photodioden über die Kontaktstelle K2 mit einer Dichte von einem Molekül pro $(10 \text{ nm})^2$ auf eine Goldoberfläche aufgebracht, so beträgt die maximale stationäre Photostromdichte 0,5 mA/cm².

25 Weitere Beispiele von Donor-Akzeptor-Systemen, die sich für molekulare Photodioden einsetzen lassen, sind insbesondere thermophile Reaktionszentren von *Chloroflexus aurianticus* sowie künstliche Donor-Akzeptor-Systeme, wie beispielsweise das oben genannte Porphyrin-Chinon-System.

30 Im Fall des Porphyrin-Chinon-Systems können bei guter Kontaktierung, d. h. einer Kontaktierung mit hoher Leitfähigkeit, sehr hohe Photoströme pro Molekül erreicht werden, da der Elektrontransfer zur Ausbildung des ladungsgetrennten Zustands D^+A^- bei optischer Anregung nur wenige Pikosekunden dauert. Aufgrund der schnellen Rekombinationszeit des Systems die Effizienz dieser Ausführungsform begrenzt. Um die Rekombination als Konkurrenzprozess zur Ableitung der Ladungsträger über die Kontaktstellen zu verringern, können Donor-Akzeptor-Systeme mit einem oder mehreren Zwischenzuständen (wie beim oben beschriebenen RC) oder Systeme mit größerem Abstand zwischen Donor und Akzeptor eingesetzt werden. Fig. 3b zeigt ein derartiges Porphyrin-Chinon-System, dessen

Donor-Akzeptor-Abstand gegenüber dem in Fig. 2c gezeigten System aufgrund längerer Verbrückungen vergrößert ist (H.A. Staab, Achim Feurer, Claus Krieger, A. Sampath Kumar: Distance Dependence of Photoinduced Electron Transfer: Syntheses and Structures of Naphthalene-Spacered Porphyrin-Quinone Cyclophanes. Liebigs Ann. (1997), 2321-2336). Eine Verringerung der Rekombinationsrate kann ebenfalls durch den Einsatz eines Systems aus mehr als zwei redoxaktiven Substanzen erreicht werden, beispielsweise eines Systems bestehend aus einem Porphyrin und zwei hintereinander angeordneten Chinonen (F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, M. Tercel and H. A. Staab: Stacked Porphyrin-Quinone Triads as Models for the Primary Charge-Separation in Photosynthesis, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 251). Die darauf basierende molekulare Photodiode umfasst neben diesem Phorphyrin-Chinon1-Chinon2-System eine Aminogruppe als Kontaktstelle K1 am Porphyrin und eine Carboxy-Gruppe als Kontaktstelle K2 am Chinon2 (Fig. 3c).

Ein weiteres Donor-Akzeptor-System, das als Basis für eine molekulare Photodiode verwendet werden kann, ist in der Patentanmeldung WO 00/42217 beschrieben. Figur 3d zeigt ein entsprechendes Ausführungsbeispiel, bestehend aus einem Bacteriochlorophyllderivat (BChl) als Donor D und einem Pyrrolo-Chinolono-Chinon (PQQ) als Akzeptor A, die miteinander verbrückt sind, sowie den Kontaktstellen K1 und K2. Als Zentralatom M des Bacteriochlorophyllderivats wird vorzugsweise ein Zink-Atom eingesetzt. Bei diesem System bildet sich durch Absorption von Licht der Wellenlänge 770 nm der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- . Die Kontaktstelle K1 bezeichnet die nach außen (in der Figur 3d oben) liegende Seite des BChl, die für Ferrocyanat als ein externes Reduktionsmittel (Red) zugänglich ist, wodurch beim Redoxpotential des Donors $\varphi_{D/D^+} = +0,4$ V eine spezifische Reduktion des oxidierten Donors D^+ ermöglicht wird. Die Kontaktstelle K2 am Akzeptor ist wiederum eine (Boc-geschützte) Aminogruppe, über ein Elektron vom reduzierten Akzeptor abgezogen werden kann.

30

4. Solarzelle

Die erfindungsgemäßen Photodioden funktionieren als Solarzellen, wenn von außen keine Vorspannung angelegt wird. Bei Bestrahlung des Donor-Akzeptor-Komplexes entsteht der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- und somit eine innere Spannung $U_{D^+A^-}$, die von außen über die elektrischen Kontakte des Donors und des Akzeptors abgegriffen werden kann. Wird der Stromkreis extern geschlossen,

35

so wird der Stromfluss durch wiederholte lichtgetriebene Ladungstrennung in der Solarzelle aufrecht erhalten.

- Die von der Solarzelle abgegebene Leistung beträgt $U_{D+A-} \cdot I_{ET}$, wobei U_{D+A-} die Potentialdifferenz zwischen dem ladungsgetrennten Zustand D^+A^- und dem Grundzustand DA und $I_{ET} = k_{ET} \cdot e$ mit der Elektronentransferrate k_{ET} und der Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Stromstärke angibt.

- Im bakteriellen Reaktionszentrum von *Rb. sphaeroides* wird bei Bestrahlung mit Photonen der Mindestenergie 1,37 eV eine Spannung von $U_{D+A-} = 0,5 \text{ V}$ erzeugt (R. K. Clayton & W. R. William (Ed.), The Photosynthetic Bacteria, Plenum Press 1978, S. 441 ff.). Die interne Ladungstrennungsrage beträgt $k_{ET} = (200 \text{ ps})^{-1}$, woraus sich ein Maximalstrom von 800 pA und eine Leistung von 3,2 nW pro Komplex ergibt. Diese Leistung kann jedoch nur bei idealer, d. h. verlustfreier, Kontaktierung abgegeben werden.

- Bei Kontaktierung des Donors des Reaktionszentrums mit dem natürlichen Cytochrom c ist die Ladungstransportrate im stationären Fall durch die Diffusionsgeschwindigkeit dieses Moleküls beschränkt und liegt bei etwa 300 μs (s.o.). Der Akzeptor wird über einen molekularen Leiter direkt an eine leitfähige Oberfläche kontaktiert, so dass die Ladungstransferrate dieser Kontaktierung nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Mit dieser Art der Kontaktierung ergibt sich für das Gesamtsystem mit $k_{ET} = (300 \mu\text{s})^{-1}$ ein Strom von 0,5 fA pro Komplex.

- Auf einer ebenen Elektrode lassen sich maximal 10^{13} Reaktionszentren pro cm^2 aufbringen. Mit dieser Anordnung wird eine Stromdichte von 5 mA/cm^2 und eine Leistungsdichte von 2,5 mW/cm^2 erreicht.

- Bei Verwendung von rauen bzw. porösen Elektrodenoberflächen wird die Beladungsdichte um bis zu einen Faktor 100 gegenüber einer ebenen Elektrode erhöht. Dadurch lassen sich entsprechend höhere Strom- und Leistungsdichten erreichen. Um die Effizienz der Solarzelle zu erhöhen, können – ebenso wie bei natürlichen Systemen – Lichtsammelkomplexe, insbesondere aus Bacteriochlorophyllen, um den primären Donor herum angeordnet werden. Diese erhöhen insgesamt den Absorptionsquerschnitt, übertragen ihre Anregungsenergie auf den primären Donor des RC und tragen somit zur Steigerung der Effizienz der molekularen Solarzelle bei.

5. Sensor

Die Elektronentransfereigenschaften der erfindungsgemäßen Diode lassen sich nicht nur durch Licht, sondern auch durch andere physikalische Größen beeinflussen.

- 5 Ist der Einfluss bei einer Ausführungsform signifikant, lässt sich diese Ausführungsform als Sensor für die entsprechende Größe einsetzen. Insbesondere lassen sich folgende Ausführungsformen realisieren:

5a. Temperatursensor

- 10 Der Temperatursensor zeichnet sich durch eine signifikante Abhängigkeit des Diodenstroms von der Temperatur aus. Es lassen sich zwei Ausführungsformen unterscheiden,

- a) ein Temperatursensor basierend auf einer in Durchlassrichtung betriebenen
15 Diode und
b) ein Temperatursensor basierend auf einer in Sperrrichtung betriebenen Diode.

5aa) Temperatursensor basierend auf einer in Durchlassrichtung betriebenen Diode

- 20 Die Ausführungsform 5aa ist realisiert, wenn die Rekombinationsrate signifikant temperaturabhängig ist. Eine solche Temperaturabhängigkeit ist gegeben, wenn die Rekombination über einen thermisch besetzten Zwischenzustand – beispielsweise einen elektronisch angeregten Zustand, insbesondere D^* oder A^* – stattfindet. Somit steigt die Rekombinationsrate und damit der Durchlassstrom mit steigender Temperatur an.
25

- Ein Beispiel für diesen Temperatursensortyp ist das in Fig. 2c beschriebene Porphyrin-Chinon-System, wenn alle Substituenten R Methylgruppen sind. In diesem System liegt der Zustand D^* energetisch über dem ladungstrennten Zustand D^+A^- mit einer Enthalpiedifferenz, die bei Raumtemperatur in der gleichen Größenordnung liegt wie die thermische Energie $k_B T = 0,025$ eV (T. Häberle, Dissertation, TU München 1995, S. 81). Die Rekombination kann daher thermisch aktiviert über den Zustand D^* stattfinden und damit stark temperaturabhängig. Folglich ist auch der Durchlassstrom der Photodiode stark temperaturabhängig.
30
35

5ab) Temperatursensor basierend auf einer in Sperrrichtung betriebenen Diode

Die Ausführungsform 5ab ist realisiert, wenn die Generationsrate signifikant temperaturabhängig ist. Eine solche Temperaturabhängigkeit ist gegeben, wenn der ladungsgetrennte Zustand bei Anlegen einer Sperrspannung thermisch besetzt werden kann. Somit steigt die Generationsrate und damit der Sperrstrom mit steigender Temperatur an.

Das in Fig. 2c gezeigte Porphyrin-Chinon-System ist ein Beispiel für diesen Temperatursensortyp, wenn die Substituenten R am Porphyrin Methylgruppen sind, derjenige am Chinon jedoch eine Methoxygruppe ist. In diesem System liegt der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- energetisch über dem Zustand D^* mit einer Enthalpiedifferenz, die bei Raumtemperatur in der gleichen Größenordnung liegt wie die thermische Energie $k_B T = 0,025 \text{ eV}$ (T. Häberle, Dissertation, TU München 1995, S. 81). Wird dieses System mit Licht der Wellenlänge 630 nm beleuchtet, so bildet sich der angeregte Zustand D^* , aus dem sich durch die thermische Aktivierung der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- bilden kann. Somit ist die Generationsrate und damit der Sperrstrom der molekularen Diode stark temperaturabhängig.

5b. Drucksensor

Durch Ausübung von Druck auf den Donor-Akzeptor-Komplex verringert sich im allgemeinen der Abstand zwischen Donor und Akzeptor, wodurch die Wechselwirkung zwischen ihnen und die Rekombinationsrate zunimmt. Der Diodenstrom nimmt daher mit dem Druck zu. Eine besonders starke Druckabhängigkeit des Diodenstroms wird bei Donor-Akzeptor-Komplexen erreicht, bei denen der Abstand zwischen Donor und Akzeptor sehr flexibel ist und eine große relative Abstandsänderung mit einer Druckerhöhung verbunden ist.

Beispiele des erfindungsgemäßen Drucksensors sind das in Fig. 3b gezeigte verbrückte Phorphyrin-Chinon-System und das in Fig. 3c gezeigte Bakteriochlorophyll-PQQ-System. Letzteres hat aufgrund der einfachen Verbrückung eine stärkere Druckempfindlichkeit.

5c. Beschleunigungssensor

Haben Donor und Akzeptor jeweils eine große Masse, so wirkt auf sie bei einer Beschleunigung des Sensors eine Kraft, die die Geometrie des Donor-Akzeptor-Komplexes und damit die Rekombinationsrate verändern kann. Besonders geeignet ist hierfür ein Drucksensor der Ausführungsform 5b, bei dem sowohl an den Donor als auch den Akzeptor Substanzen mit großer Masse angebunden sind.

Ein Beispiel des erfindungsgemäßen Beschleunigungssensors ist das in Fig. 3c gezeigte Bakteriochlorophyll-PQQ-System, das auf der einen Seite direkt an eine Elektrode – bevorzugt mit dem Chinon an eine Goldelektrode – und auf der anderen Seite zusätzlich an ein schweres Molekül – bevorzugt ein Fulleren (C60-Molekül) – angebunden ist.

6. LED

Die lichtemittierende Diode (LED) basiert auf einer unter Punkt 2 beschriebenen Diode, die in Durchlassrichtung betrieben wird. Die Diode emittiert Strahlung, wenn der durch die äußere Spannung gebildete Zustand D^+A^- strahlend rekombiniert. Dazu ist erforderlich, dass aus dem Zustand D^+A^- ein elektronisch angeregter Zustand, insbesondere D^* oder A^* , besetzt werden kann, der strahlend in den Grundzustand übergeht.

Ein Beispiel eines solchen Donor-Akzeptor-Komplexes ist das bereits unter 5ab beschriebene Porphyrin-Chinon-System mit einem Methoxy-Substituenten am Chinon, dessen ladungsgetrennter Zustand D^+A^- energetisch über dem angeregten Zustand D^* des Donors liegt. Wird die Diode in Durchlassrichtung betrieben, bildet sich durch die äußere Spannung der ladungsgetrennte Zustand, der in den angeregten Zustand D^* rekombinieren kann. Dieser angeregte Zustand zerfällt strahlend und emittiert dabei Licht im Spektralbereich zwischen 600 und 750 nm.

Die Dioden lassen sich auch rasterförmig in einer Matrix anordnen, die als Anzeigeelement dienen kann. Auf diese Weise lassen sich Ziffern- oder Buchstabenanzeigen oder zweidimensionale Displays bestehend aus Punktmatrizes herstellen.

7. Optokoppler

Der erfindungsgemäße Optokoppler besteht aus einer Kombination von einer unter Punkt 6 beschriebenen LED mit einer unter Punkt 3 beschriebenen Photodiode. Die beiden Bauelemente werden nebeneinander so angeordnet, dass die von der LED emittierte Strahlung bevorzugt auf die Photodiode trifft. Sie werden so aufeinander abgestimmt, dass die von der LED emittierte Strahlung eine ausreichende Energie – bezogen sowohl auf die Zahl als auch die Frequenz der Photonen – hat, um die Photodiode anzusteuern. Ein solcher Optokoppler kann dazu eingesetzt werden, ein elektrisches Signal, das an seinen Eingang (die LED) angelegt wird, an seinen Ausgang (die Photodiode) zu übertragen, ohne dass Ein-

gang und Ausgang elektrisch miteinander verbunden sind. Damit wird eine elektrische Entkopplung der Signale erreicht.

- Ein Beispiel eines solchen Optokopplers besteht aus der im Abschnitt 6 beschriebenen LED, die mit der erfindungsgemäßen Photodiode, bestehend aus dem photosynthetischen Reaktionszentrum von *Rb. sphaeroides*, in der Nähe des primären Donors D kovalent verbunden ist. Bei Anlegen einer Spannung an die LED emittiert diese Licht im Spektralbereich 600 bis 750 nm, das von den Pigmenten des RC absorbiert wird und dessen primären Donor in den elektronisch angeregten Zustand D^* versetzt, aus dem sich der ladungsgetrennte Zustand D^+A^- bildet. Die sich dabei ausbildende Spannung kann zwischen Donor und Akzeptor, bzw. den Kontaktstellen K1 und K2 des RC als Ausgänge des Optokopplers, abgegriffen werden.

15 8. Transistor

- Die erfindungsgemäßen molekularen Transistoren umfassen drei redoxaktive Substanzen – entweder einen Elektrondonor und zwei Akzeptoren (NPN-Transistor) oder einen Akzeptor und zwei Donoren (PNP-Transistor). Die drei redoxaktiven Substanzen sind hintereinander jeweils so angeordnet, dass sich Donor und Akzeptor abwechseln. Ebenso wie bei Halbleitertransistoren werden die beiden äußeren Substanzen als Emitter und Kollektor und die mittlere Substanz als Basis bezeichnet.

- Beispielhaft wird im folgenden ein NPN-Transistor beschrieben, dessen Emitter und Kollektor jeweils aus einem Chinon (Elektronenakzeptor) und dessen Basis aus einem Porphyrin als (Elektronendonator) besteht. Ein Ausführungsbeispiel basierend auf einem doppelt überbrückten Chinon-Porphyrin-Chinon-System (vgl. F. Pöllinger, Dissertation, TU München 1993, S. 49) ist in Figur 4a gezeigt. Der dort dargestellte molekulare NPN-Transistor basiert auf einem doppelt verbrückten Chinon-Porphyrin-Chinon-System. Kollektor C und Emitter E bestehen beide aus einem Chinon mit jeweils einer Kontaktstelle KC bzw. KE und sind mit der Basis B – einem Porphyrin mit der zugehörigen Kontaktstelle KB – verbrückt. Rechts im Bild ist eine symbolische Darstellung dieses Transistors gezeigt. Das Funktionsprinzip eines derartigen molekularen Transistors ist in Figur 4b dargestellt.

35

Der erfindungsgemäße NPN-Transistor wirkt als elektrischer Schalter bzw. Verstärker, wenn der Emitter auf ein Potential $\varphi_E < \varphi_{A/A^-}$ ($= -1,3$ V beim Ausführungs-

- beispiel) und der Kollektor auf $\varphi_C > \varphi_{D/D^+}$ ($= 0,3 \text{ V}$) gehalten wird, d.h. die Kollektor-Emitter-Spannung U_{CE} größer ist als die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi_{D/D^+} - \varphi_{A/A^-}$ ($= 1,6 \text{ V}$). Der Transistor wird durchgeschaltet, indem an die Basis ein Potential φ_B im Bereich $\varphi_C > \varphi_B > \varphi_{D/D^+}$ angelegt wird (Figur 4b, Fall 1): In dieser Beschaltung bildet sich im Transistor der ladungsgetrennte Zustand E^-B^+C , der durch einen internen Elektrontransfer in den Zustand EBC rekombiniert. Während das Elektron auf dem Emitter direkt über den Emitteranschluss (Emitterstrom I_E) nachgeliefert wird, kann von der Basis ein Elektron auf zwei Wegen abgezogen werden. Entweder wird die Basis direkt über einen Basisstrom I_B oxidiert oder es findet ein weiterer interner Elektrontransfer zum Kollektor statt, der schließlich über einen Kollektorstrom I_C zum Ausgangszustand E^-B^+C zurückführt. Aus der Wahrscheinlichkeit p , dass das Elektron über die Basis statt über den Kollektor abgezogen wird, ergibt sich der Verstärkungsfaktor des Transistors $V \equiv I_E / I_B = 1/p$.
- Der Transistor sperrt, wenn an die Basis ein Potential $\varphi_B < \varphi_{D/D^+}$ angelegt wird (Figur 4b, Fall 2): In dieser Beschaltung kann sich der ladungsgetrennte Zustand E^-B^+C nicht ausbilden, wodurch ein interner Elektrontransfer und damit ein Stromfluss unterbunden wird.
- Um einen möglichst großen Verstärkungsfaktor V , muss die Potentialdifferenz $\varphi_C - \varphi_B$ so groß gewählt werden, dass der interne Elektrontransfer von der Basis zum Kollektor möglichst aktivierungslos verläuft. Bei den genannten Porphyrin-Chinon-Systemen beispielsweise findet der aktivierungslose Elektrontransfer bei einer Potentialdifferenz von $0,8 \text{ V}$ statt. Darüber hinaus kann das Transistorbauelement dahingehend optimiert werden, dass der Elektrontransfer über den Basisanschluss schlechter funktioniert, d.h. stärker aktiviert ist bzw. mit einem höheren Widerstand versehen ist, als der Transfer über den Kollektor.
- 9. Kombination von molekularen Bauelementen – Selbstorganisierter Aufbau komplexer Schaltungen**
- Durch Verknüpfung mehrerer der oben aufgeführten molekularen Bauelemente lassen sich elektronische Schaltungen aufbauen. Insbesondere sind die folgenden beiden Vorgehensweisen möglich:
- a) Aufbau der Schaltung in Lösung
- In einer Ausführungsform wird die Schaltung sukzessive in Lösung aufgebaut, indem jeweils zwei Bauelemente bzw. Baugruppen mit der für die gemeinsame Kon-

taktstelle spezifischen Kopplungsschemie verknüpft werden. Diese Verknüpfung von Bauelementen bzw. Baugruppen wird solange fortgesetzt, bis eine Baugruppe mit der gewünschten Funktionalität fertig ist. Diese fertige Baugruppe, bestehend aus einem Makromolekül oder Molekülkonglomerat, wird schließlich auf einer Oberfläche angebunden, die mit spezifisch modifizierten Elektroden versehen ist. Dabei sind die Elektroden auf der Oberfläche jeweils so modifiziert, dass eine spezifische Bindung zu jeweils einer noch unverknüpften Kontaktstelle eingegangen werden kann. Ein Beispiel dieser Vorgehensweise ist in Figur 5 (Weg a) gezeigt.

10

Exemplarische Beschreibung des Verfahrens zur Herstellung einer Schaltung in Lösung:

Im Folgenden wird der Aufbau einer einfachen Schaltung mit einer molekularen Diode und einem molekularen Draht exemplarisch beschrieben. Dazu wird einer wässrigen Lösung mit 20% Ethanol und 3×10^{-3} molarem Leiter – beispielsweise dem in Fig. 5 gezeigten thiol- und aminoterminierten Phenylacetylen – das in Fig. 2c gezeigte Phorphyrin-Chionon-System 10^{-3} molar zugegeben. Durch Zugabe von EDC (10^{-2} molar) und sulfo-NHS (10^{-2} molar) bildet sich nach einer Reaktionszeit von ca. 1-4 Stunden bildet sich eine Amidbindung zwischen der Aminogruppe des molekularen Leiters und der Carboxygruppe des Phorphyrin-Chinon-Systems (EDC = (3-Dimethylaminopropyl)-carbodiimid, sulfo-NHS = N-Hydroxysulfosuccinimid). Die so erhaltenen Bauteile werden chromatographisch mittels HPLC aufgereinigt und können daraufhin über ihre unverknüpften Kontaktstellen an weitere Bauteile oder direkt an die Oberfläche angebunden werden.

25

Zur Kontaktierung der Bauteile auf einer Oberfläche werden zwei Nanoelektroden mit Goldbeschichtung im Abstand von 1 nm hergestellt. Geeignete Herstellverfahren sind aus der Halbleiterindustrie bekannt und sind beispielsweise von Porath et al. (Nature 403 (2000) 635) und Bezryadin et al. (J. Vac. Sci. Technol. B15 (1997) 411) beschrieben. Dabei werden die Nanoelektroden mittels Elektronstrahlolithographie in einer SiN-Schicht auf einem oxidierten Siliziumsubstrat strukturiert und durch eine Maske aus Silizium mit Gold besputtert. Die so erhaltenen Strukturen werden im Elektronenmikroskop überprüft. Dabei werden diejenigen Strukturen herausselektiert, deren Nanoelektroden einen Abstand zwischen 0,5 und 1,5 nm aufweisen.

35

- Eine der beiden Nanoelektroden – die Anode – wird über eine Nanopipette mit einer wässrigen Lösung aus 3×10^{-3} molarer 3-Mercapto-Propionsäure benetzt und 5-60 min inkubiert. Nach Spülen mit Reinstwasser bleibt eine mit Carboxy-Gruppen funktionalisierte Monolage auf der Anode. Bei der Behandlung der Anode ist stets darauf zu achten, dass die andere Nanoelektrode – die Kathode – möglichst sauber bleibt. Damit ist die Oberfläche vorbereitet zur Kontaktierung der oben beschriebenen Bauteile. Die Bauteile werden in wässriger Lösung 3×10^{-3} molar auf die Kathode pipettiert und 5-60 min inkubiert. Nach Spülen mit Reinstwasser bleibt eine Monolage aus molekularen Bauteilen auf der Kathode. Durch Zugabe von 95% Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan wird die Boc-geschützte Aminogruppe am Phorphyrin innerhalb von 10 min entschützt. Nach einem weiteren Spülschritt werden beide Elektroden mit einer wässrigen Lösung aus EDC (10^{-2} molar) und sulfo-NHS (10^{-2} molar) belegt. Diejenigen molekularen Bauteile auf der Kathode, die sich nahe genug ($< 1,5$ nm) an der Anode befinden, reagieren innerhalb einer Stunde mit einer der Carboxygruppen auf der Anode. Das Resultat ist eine einfache molekulare elektronische Schaltung mit zwei Nanoelektroden, die über molekulare Drähte mit (mindestens) einer molekularen Diode verbunden sind.
- 20 b) Aufbau der Schaltung auf der Oberfläche
In einer anderen Ausführungsform wird die Schaltung sukzessive an einer Oberfläche aufgebracht. Dazu wird zunächst ein Bauelement mit einer leitfähigen Oberfläche verknüpft und sukzessive weitere Bauelemente oder Baugruppen zu dieser Oberflächenstruktur hinzugefügt. Ein Beispiel dieser Vorgehensweise ist in Figur 5 (Weg b) gezeigt.

10. Beispiel einer Schaltung – ein Inverter

- Figur 6 zeigt einen molekularen Inverter mit makroskopischen Anschlüssen, aufgebaut aus einem molekularen Transistor 10, einem molekularen Widerstand 20, einem Verbindungsstück 30 und einem Chip 100 mit vier Leiterbahnen 110.

- Die Leiterbahnen bestehen aus Gold, das durch eine Strukturierungsmaske auf ein Substrat (Glas oder Kunststoff) aufgedampft wird. Sie besitzen an einem Ende Mikrokontakte 111 und am anderen Ende makroskopische Steck- oder Lötkontakte 112 jeweils aus blankem Gold, während die Leitungen dazwischen durch eine Beschichtung (aus Kunststoff, Lack oder langkettigen Alkanthiolen) elektrisch isoliert sind. Sie werden entsprechend ihrer elektronischen Funktion als G (ground),

S (supply), I (input) und O (output) bezeichnet. Die vier Mikroelektroden werden in einem Viereck so angeordnet, dass ihre Spitzen einen Abstand von maximal 10 nm haben und jeweils I und O sowie G und S gegenüberliegen. Sie werden mit thiolmodifizierten Oligonukleotiden 90, bestehend aus 5 bis 30 – im Ausführungs-
5 beispiel 12 – Nukleotiden verschiedener Sequenz belegt.

Als Transistor 10 wird beispielsweise das oben beschriebene doppelt verbrückte Porphyrin-Chinon-System eingesetzt. Er ist an allen drei Kontaktstellen mit Oligonukleotiden gleicher Länge versehen. Dabei ist die Sequenz SI am Basis-Kontakt
10 komplementär zur Sequenz SI am Mikrokontakt der Leiterbahn I und die Sequenz SG am Emitter-Kontakt komplementär zur Sequenz SG am Mikrokontakt der Leiterbahn G.

Der molekulare Widerstand 20 besteht aus einem Oligonukleotid, das einen zentralen doppelsträngigen Abschnitt aus mindestens 12 – im Ausführungsbeispiel 24 – Basenpaaren und an beiden Enden einen einzelsträngigen Abschnitt der gleichen Länge wie bei den Kontaktstellen der anderen Bauelemente (Kontaktstellen mit den Sequenzen SR und SS) umfasst. Die Sequenz SS am einen Ende des Widerstands ist komplementär zur Sequenz SS am Mikrokontakt der Leiterbahn S
20 (supply).

Zur Realisierung des Knotens zwischen Kollektor-Kontakt des Transistors, dem Widerstand und dem Output-Mikrokontakt wird ein Verbindungsstück 30, bestehend aus einem Trisoligonukleotid (Scheffler M., et al. Angew. Chem. Int. Ed., Nov
25 15 1999, 38(22) p3311-3315) eingesetzt. Dies besteht aus 3 Oligonukleotiden der gleichen Länge wie die Kontaktstellen der anderen Bauelemente, die am 3'-Ende mit einem trifunktionellen Linker miteinander verknüpft sind. Das verwendete Trisoligonukleotid hat die Eigenschaft, dass die Sequenz eines Oligonukleotids SC komplementär zur Sequenz SC des Kollektor-Kontakts des Transistors, eine zweite Sequenz SR komplementär zur Sequenz SR des Widerstands und die dritte
30 Sequenz SO komplementär ist zur Sequenz SO des auf dem Mikrokontakt der Leiterbahn O (output) aufgetragenen Oligonukleotids.

Alle Sequenzen werden so ausgewählt, dass nur die oben explizit als komplementär beschriebenen miteinander hybridisieren. Man erhält dadurch ein selbstorganisierendes System, das bei Zugabe aller genannten Substanzen auf die vier oligo-
35

nukleotidbelegten Mikroelektroden so miteinander reagiert, dass sich die gewünschte Schaltung bildet.

- Die Schaltung wird über die makroskopischen Kontakte angeschlossen. Am Kontakt S wird die Versorgungsspannung $V_s = +2 \text{ V}$ gegenüber dem Anschluss G angelegt. Insgesamt kann dadurch erreicht werden, dass eine Spannung am Eingangsanschluss I am Ausgangsanschluss O invertiert ausgegeben wird, d.h. insbesondere, dass eine Spannungserhöhung am Kontakt I von 0 V auf 2 V eine Senkung der Ausgangsspannung von 1-2 V auf 0-1 V nach sich zieht.
- Um eine erfindungsgemäße elektronische Schaltung herzustellen, wird beispielsweise in Lösung zumindest ein erstes Bauteil zugegeben, wobei ein Bauteil ein vorgenanntes Bauelement, eine vorgenannte molekulare elektronische Baugruppe, oder ein leitfähiges lineares Verbindungsmolekül umfaßt, zumindest ein weiteres Bauteil zugegeben, wobei das erste und das weitere Bauteil jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß das erste und das weitere Bauteil sich an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden. Der Schritt des Zugebens weiterer Bauteile wird wiederholt, wobei das weitere Bauteil und eines der bereits verbundenen Bauteile jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß sich die Bauteile an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden, bis eine Anzahl an vorbestimmten Bauteilen miteinander verbunden ist, und die miteinander verbundenen Bauteile werden auf eine leitfähige Oberfläche aufgebracht.
- Dabei wird mit Vorteil vor einem Schritt des Zugebens eines weiteren Bauteils eine an einer permanenten Kontaktstelle eines Bauteils der Lösung angebrachte Schutzgruppe entschützt, insbesondere entfernt.
- Alternativ kann, um eine erfindungsgemäße elektronische Schaltung herzustellen, eine leitfähige Oberfläche bereitgestellt werden, auf der in Lösung zumindest ein erstes Bauteil zugegeben und mit der leitfähigen Oberfläche verknüpft wird, wonach zumindest ein weiteres Bauteil zugegeben wird, wobei das erste und das weitere Bauteil jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß das erste und das weitere Bauteil sich an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden. Der Schritt des Zugebens weiterer Bauteile wird wiederholt, wobei das weitere Bauteil und

eines der bereits verbundenen Bauteile jeweils eine permanente Kontaktstelle mit einander zugeordneten Bindungspartnern aufweisen, so daß sich die Bauteile an den zugeordneten Kontaktstellen in der Lösung miteinander verbinden, bis eine Anzahl an vorbestimmten Bauteilen miteinander verbunden ist.

5

Dabei wird zweckmäßig vor einem Schritt des Zugebens eines weiteren Bauteils eine an einer permanenten Kontaktstelle eines an der Oberfläche angebundenen Bauteils angebrachte Schutzgruppe entschützt, insbesondere entfernt.

Schutzansprüche

1. Molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen mit einer redoxaktiven Einheit mit einem Elektrondonor (D) und einem Elektronakzeptor (A), wobei der Elektrondonor und der Elektronakzeptor (A) jeweils eine Kontaktstelle (K1, K2) zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, und die Kontaktstellen (K1, K2) einen Ladungsträgertransport zu dem Bauelement und von dem Bauelement weg ermöglichen,
- 5 bei dem die Kontaktstelle (K1, K2) von Elektrondonor (D) und Elektronakzeptor (A) jeweils eine permanente Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports über eine permanente chemische Bindung ist, wobei die Kontaktstelle jeweils einen der Bindungspartner der chemischen Bindung umfaßt.
- 10 2. Molekulares elektronisches Bauelement zum Aufbau nanoelektronischer Schaltungen mit einer redoxaktiven Einheit mit einem Elektrondonor (D) und einem Elektronakzeptor (A), wobei der Elektrondonor (D) und der Elektronakzeptor (A) jeweils eine Kontaktstelle (K1, K2) zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, und die Kontaktstellen (K1, K2) einen Ladungsträgertransport zu dem
- 15 Bauelement und von dem Bauelement weg ermöglichen,
- 20 bei dem eine erste der Kontaktstellen (Fig. 3a: K2) von Elektrondonor (D) und Elektronakzeptor (A) eine permanente Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports über eine permanente chemische Bindung ist, wobei die erste Kontaktstelle einen der Bindungspartner der chemischen Bindung umfaßt, und
- 25 bei dem eine zweite der Kontaktstellen (Fig. 3a: K1) von Elektrondonor (D) und Elektronakzeptor (A) eine temporäre Kontaktstelle zur Vermittlung des Ladungsträgertransports ohne dauerhafte Anbindung einer Substanz an die Kontaktstelle ist.
- 30 3. Bauelement nach Anspruch 2, bei dem die temporäre Kontaktstelle (Fig. 3a: K1) zur labilen Wechselwirkung zwischen Proteinen oder als Andockstelle für redoxaktive Substanzen eingerichtet ist.
- 35 4. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die permanente(n) Kontaktstelle(n) zur Bildung einer kovalenten Bindung oder einer dauerhaften Ligat-Ligand-Wechselwirkung, insbesondere einer Nukleinsäure-Wechselwirkung,

einer stabilen Wechselwirkung zwischen Proteinen, einer Antigen-Antikörper-Wechselwirkung oder einer Ion-Ligand-Wechselwirkung eingerichtet ist.

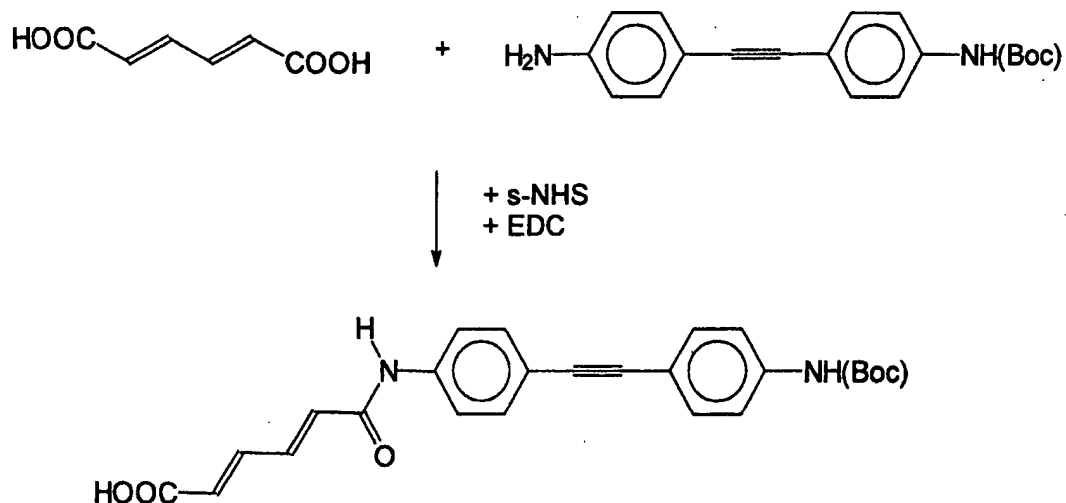
5. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die redoxaktive Einheit zusätzlich ein oder mehrere Makromoleküle, insbesondere weitere Elektron-donor- und Elektronakzeptormoleküle umfaßt.
6. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die redoxaktive Einheit das native oder modifizierte Reaktionszentrum von Photosynthese betreibenden Organismen ist, insbesondere das native oder modifizierte Reaktionszentrum von Photosynthese betreibenden Bakterien.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem Elektrondonor (D) und Elektronakzeptor (A) Teil eines Donor-Akzeptor-Komplexes sind, insbesondere eines Pigment-Protein-Komplexes, des Reaktionszentrums der *Rhodospseudomonas viridis*, des Reaktionszentrums der *Rhodobacter sphaeroides*, des Reaktionszentrums thermophilen Bakterien oder der *Chloroflexus aurantiacus*.
8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektrondonor (D) und/oder der Elektronakzeptor (A) Farbstoffe sind, insbesondere Flavine, (Metallo-)Porphyrine, (Metallo-)Chlorophylle oder (Metallo-) Bakteriochlorophylle bzw. Derivate davon.
9. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektrondonor (D) und/oder der Elektronakzeptor (A) Nikotinsäureamide oder Chinone sind, insbesondere Pyrrolo-Chinolin-Chinone (PQQ), 1,2-Benzochinone, 1,4-Benzochinone, 1,2-Naphtochinone, 1,4-Naphtochinone oder 9,10-Anthrachinone oder Derivate davon.
10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektrondonor (D) und/oder der Elektronakzeptor (A) Charge-Transfer-Komplexe sind.
11. Bauelement nach Anspruch 10, bei dem der Charge-Transfer-Komplex ein Übergangsmetall-Komplex ist, insbesondere ein Ru(II)-, ein Cr(III)-, ein Fe(II)-, ein Os(II)- oder ein Co(II)-Komplex.

12. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektronendonator (D) ausgewählt ist aus der Gruppe Fulleren, insbesondere C60, p-dotiertes Fulleren und Carotinoid.
- 5 13. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektronakzeptor (A) ausgewählt ist aus der Gruppe Fulleren, insbesondere C60, n-dotiertes Fulleren und Stilben.
- 10 14. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem der Bindungspartner der chemischen Bindung der permanenten Kontaktstelle(n) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen, insbesondere Carboxy- und Hydroxygruppen, aktivierte Ester, insbesondere Succinimidyl-Ester, Isothiocyanate, Sulfonylchloride, Aldehyde – Thiolgruppen und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen, insbesondere Alkylhalide, Haloazetamide, 15 Maleimide, Aziridine sowie symmetrische Disulfide – Hydroxygruppen und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen, insbesondere Acyl-Azide, Isocyanate, Acyl-Nitrile sowie Acyl-Chloride – Aldehyde, Ketone und damit spezifisch verknüpfbare Gruppen – insbesondere Hydrazine und aromatische Amine.
- 20 15. Bauelement nach Anspruch 14, bei dem zumindest einer der Bindungspartner der chemischen Bindung mit einer Schutzgruppe zur Verhinderung einer Verknüpfung versehen ist.
- 25 16. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem der Bindungspartner der chemischen Bindung der permanenten Kontaktstelle(n) ein einzelsträngiges Nukleinsäuren-Oligomer mit spezifischer Sequenz ist, bevorzugt ein DNA-, RNA- oder PNA-Oligonukleotid bestehend aus 5 bis 30 Nukleotiden.
- 30 17. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem der Bindungspartner der chemischen Bindung der permanenten Kontaktstelle(n) ein photoaktivierbarer Crosslinker, wie Aryl-Azid oder Benzophenon-Derivat ist.
- 35 18. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, dessen Oberfläche mit Ausnahme der Kontaktstellen elektrisch isolierend ist.

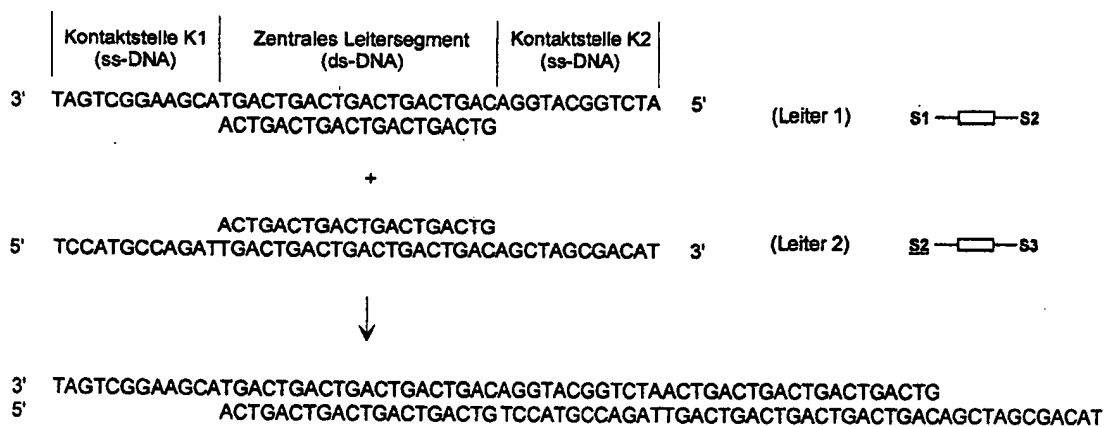
19. Bauelement nach Anspruch 18, an dessen Oberfläche mit Ausnahme der Kontaktstellen elektrisch isolierende Molekülteile angeordnet sind, bevorzugt Molekülteile ausgewählt aus der Gruppe der Peptide, der Proteine und der Cyclodextrine.
- 5 20. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem ein Ladungstransfer zwischen Elektrondonor (D) und Elektronakzeptor (A) durch äußere Einflüsse variierbar ist, insbesondere durch elektromagnetische Strahlung, Temperatur, statische elektrische oder magnetische Felder, Druck, Beschleunigung oder eine chemische Umgebung.
- 10 21. Bauelement nach einem der vorigen Ansprüche, das neben dem Elektrondonor (D) und dem Elektronakzeptor (A) mindestens eine weitere redoxaktive Substanz enthält, wobei die weitere redoxaktive Substanz eine Kontaktstelle zur Verknüpfung mit anderen Bauelementen aufweist, die als permanente oder temporäre
- 15 Kontaktstelle ausgebildet ist.
22. Bauelement nach Anspruch 21, bei dem die weitere redoxaktive Substanz so angeordnet ist, daß ihr elektrisches Potential den Ladungstransfer zwischen dem Elektrondonor (D) und dem Elektronakzeptor (A) beeinflußt, insbesondere bei dem
- 20 die Ladungsträgertransferrate zunimmt, je höher das Potential der weiteren redoxaktiven Substanz liegt, oder bei dem die Ladungsträgertransferrate abnimmt, je höher das Potential der weiteren redoxaktiven Substanz liegt.
23. Molekulare elektronische Baugruppe, umfassend zwei oder mehr über die
- 25 Kontaktstellen (SC, SC, SR, SR) miteinander verbundene Bauelemente (10,20,30) nach einem der vorigen Ansprüche.
24. Baugruppe nach Anspruch 23, bei der ein Teil (SC, SC, SR, SR) der permanenten Kontaktstellen (SI, SG, SC, SC, SO, SR, SR, SS) der Bauelemente einander zugeordnete Bindungspartner trägt, und zumindest ein Teil der Bauelemente durch eine chemische Reaktion zugeordneter Bindungspartner miteinander verbunden sind.
- 30 25. Baugruppe nach Anspruch 23 oder 24, bei der zumindest ein Teil der Bauelemente über zwischen ihren Kontaktstellen angeordnete lineare Moleküle definierter Leitfähigkeit, welche an beiden Enden mit permanenten Kontaktstellen versehen sind, elektrisch miteinander verbunden sind.
- 35

26. Baugruppe nach Anspruch 25, bei der die linearen Verbindungsmoleküle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus linearen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Polyazetylene $(CH)_x$, Carbyne C_x , Schwefel-Stickstoff-Polymere $(SN)_x$ und Polypyrrole und Phenylazetylene (Oligo-Phenylethynyle),
- 5 doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren, insbesondere DNA, RNA oder PNA, biologischen Nervenzellen, Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Silizium-Nanodrähten, leitfähigen organischen Kristallen, wie Fluoranthen-, Perylen-hexafluorphosphat, und anderen Radikalkationensalzen der Arene.
- 10 27. Baugruppe nach Anspruch 25 oder 26, bei der zumindest eines der linearen Verbindungsmoleküle im wesentlichen aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht und dessen elektrischer Widerstand durch Einbau einzelner gesättigter Kohlenstoffatome erhöht ist.
- 15 28. Baugruppe nach einem der Ansprüche 25 bis 27, bei der zumindest eines der linearen Verbindungsmoleküle im wesentlichen aus doppelsträngigen Nukleinsäuren-Oligomeren besteht und dessen elektrischer Widerstand durch den Einbau von Basenfehlanspassungen oder Abschnitten einzelsträngiger Nukleinsäuren-
- 20 Oligomeren erhöht ist.
29. Baugruppe nach einem der Ansprüche 25 bis 28, bei der zumindest eines der linearen Verbindungsmoleküle durch ein dotiertes Kohlenstoff-Nanoröhrchen gebildet ist, dessen Leitfähigkeit durch Einbau von Fremdatomen verändert ist.
- 25 30. Baugruppe nach einem der Ansprüche 23 bis 29, die elektrisch ein AND-, OR-, NAND-, NOR- oder EXOR-Gatter, ein Speicherelement, insbesondere ein ROM oder SRAM, einen Verstärker oder einen Sensor bildet.
- 30 31. Elektronische Schaltung mit zumindest einem molekularen Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 22, oder einer molekularen elektronischen Baugruppe nach einem der Ansprüche 23 bis 30,
- bei der zumindest ein Bauelement (10, 20, 30) an eine elektrisch leitende Oberfläche (111) angebunden ist, insbesondere durch kovalente Anbindung oder spezifische Adsorption.
- 35

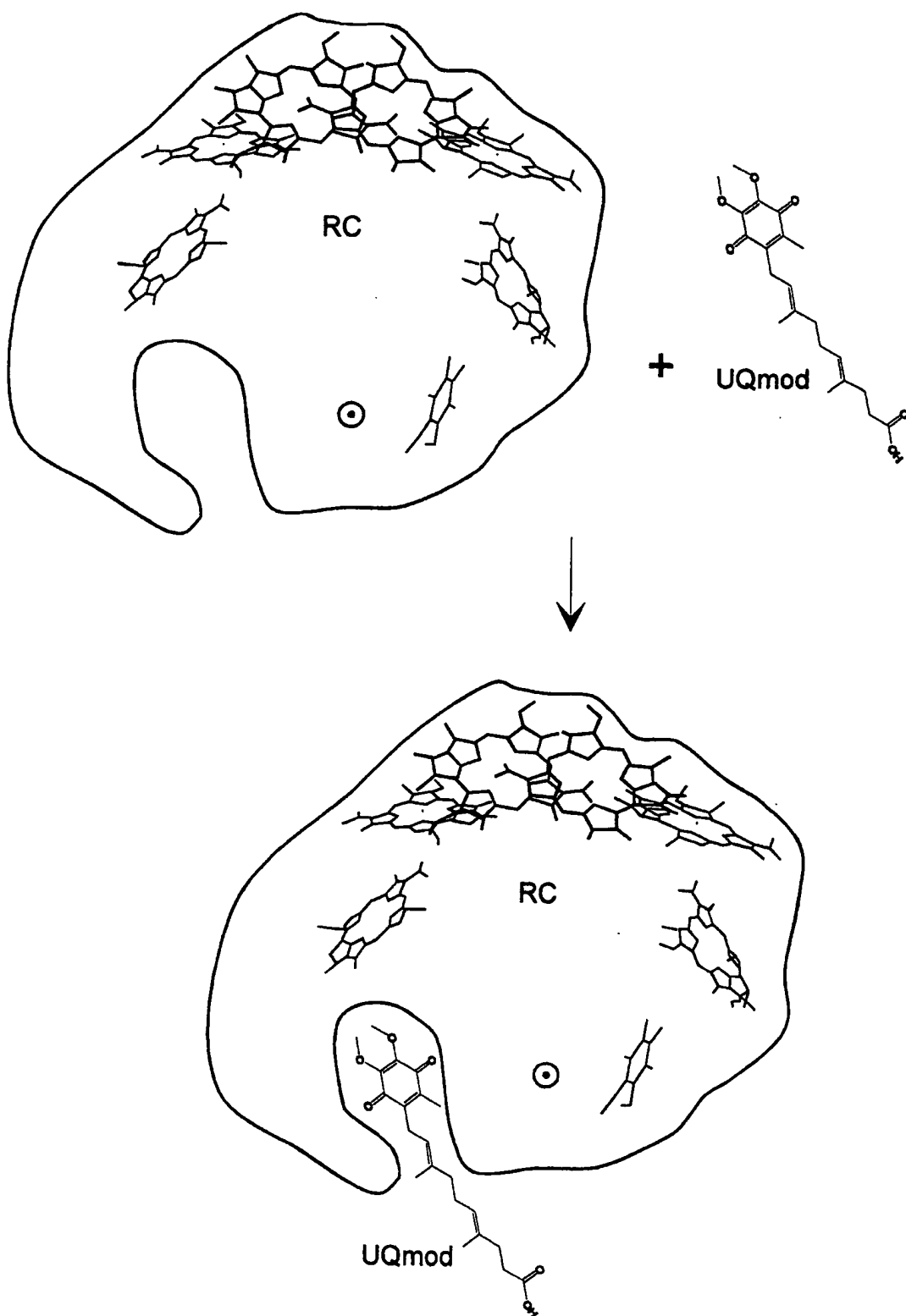
Figur 1a:



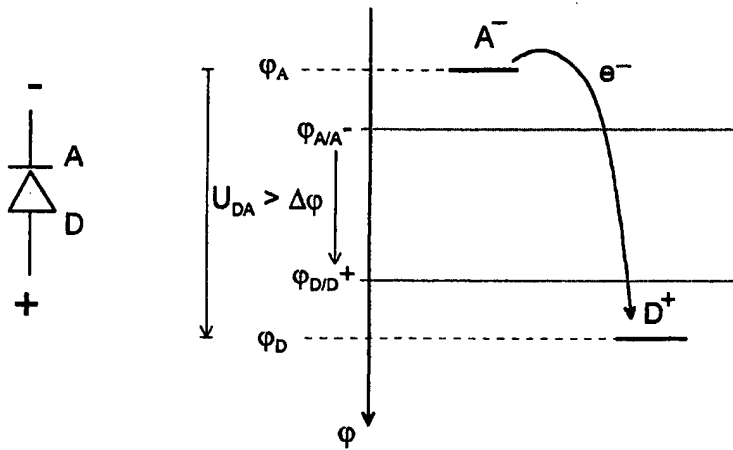
Figur 1b:



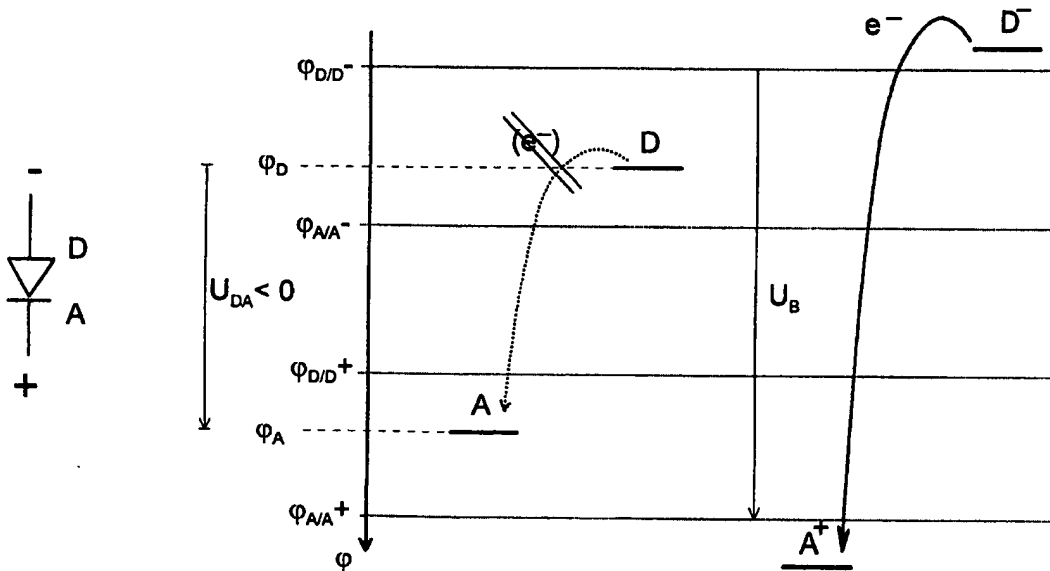
Figur 1c:



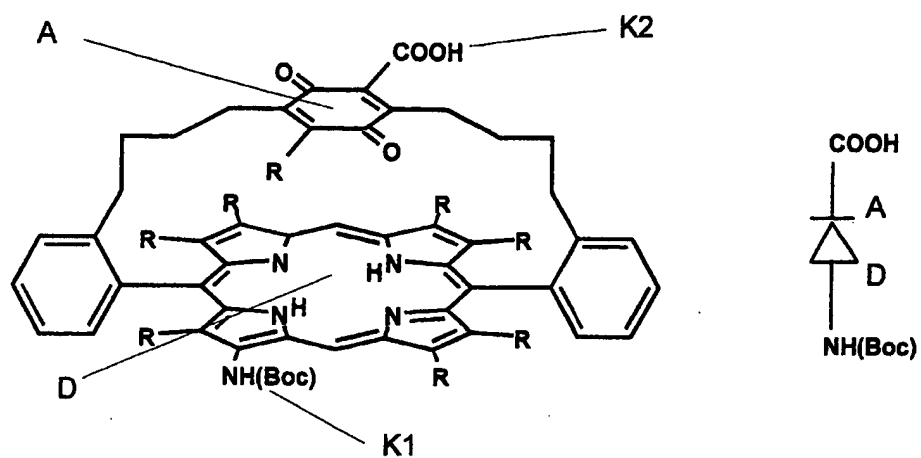
Figur 2a:



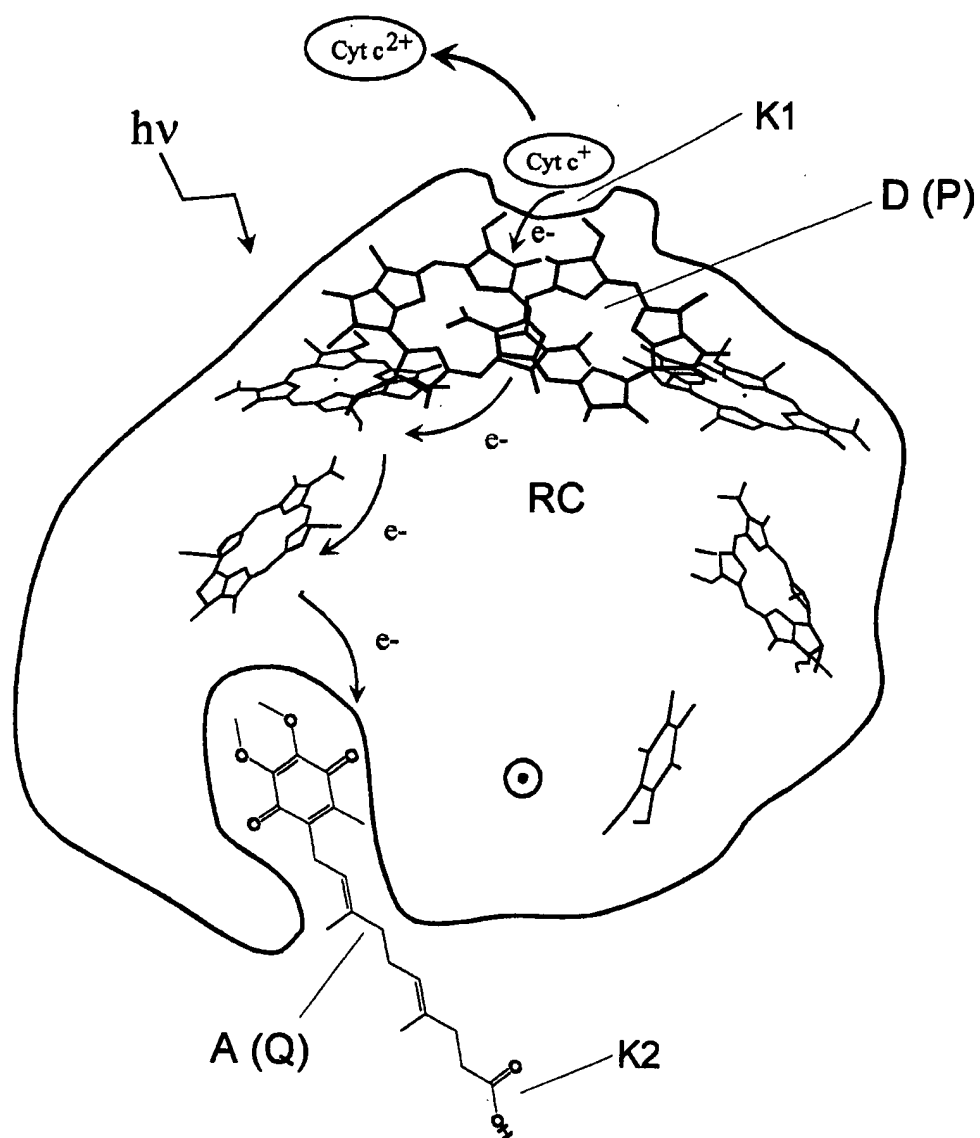
Figur 2b:



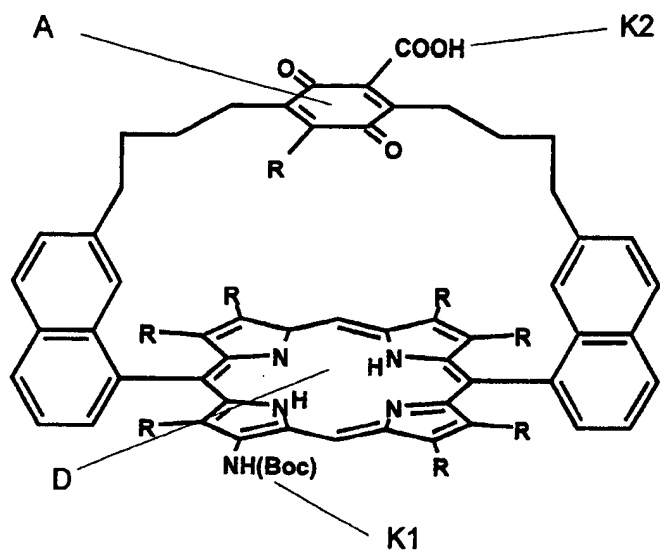
Figur 2c:



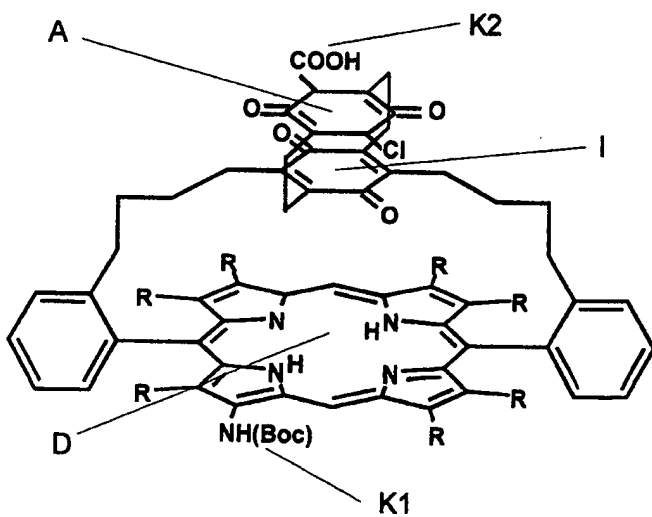
Figur 3a:



Figur 3b:



Figur 3c:



Figur 3d:

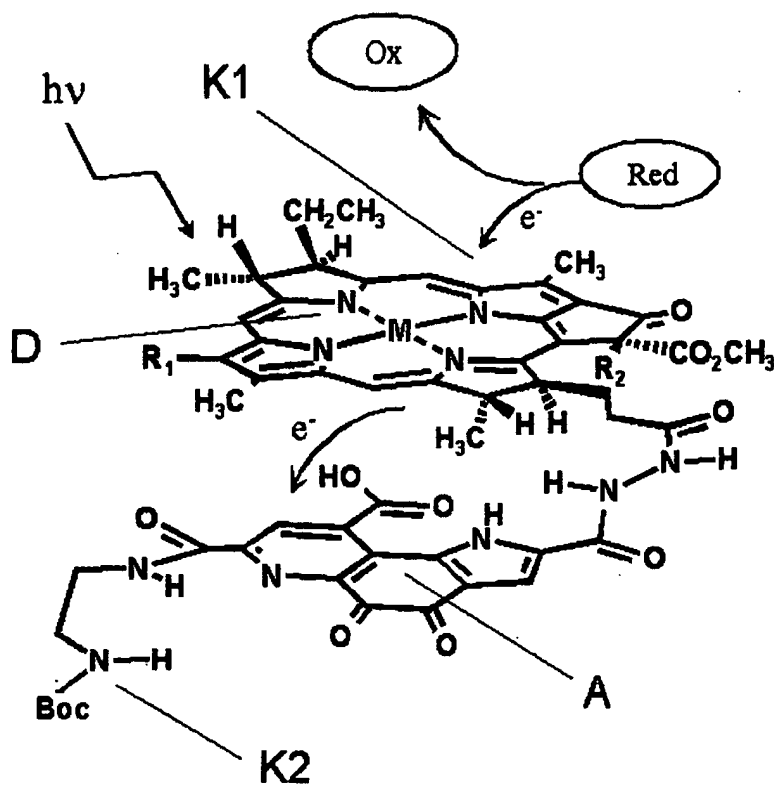


Fig. 4a:

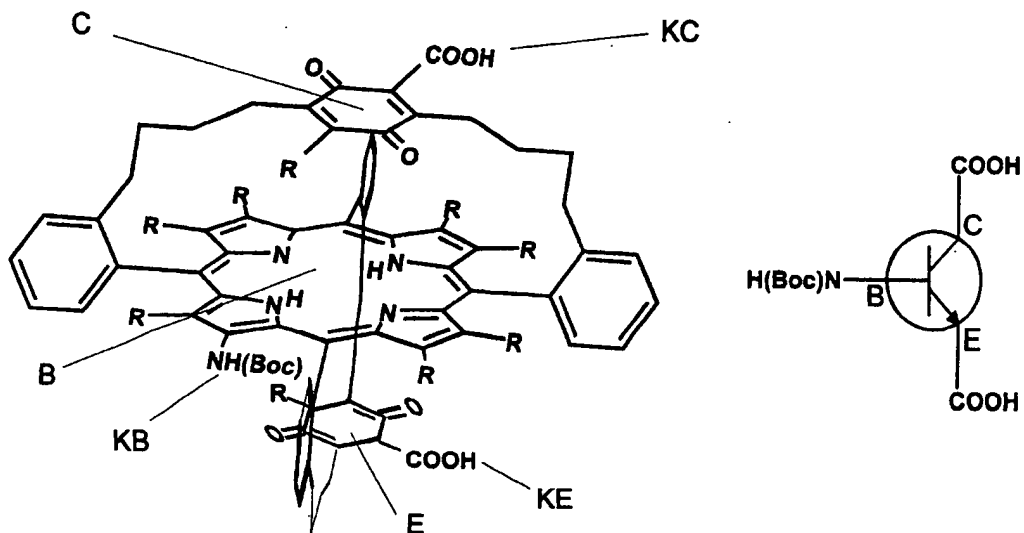


Fig. 4b:

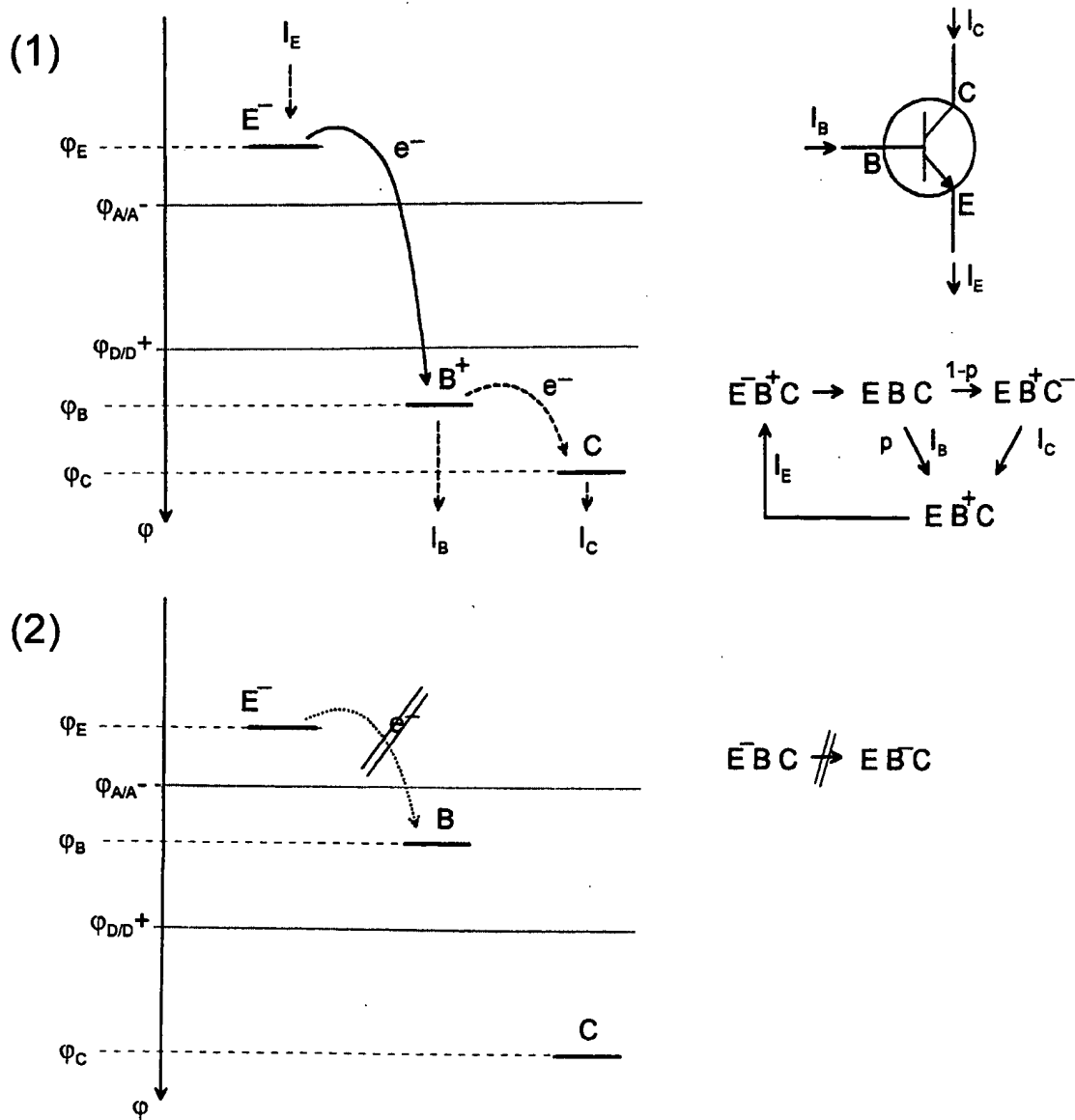


Fig. 5:

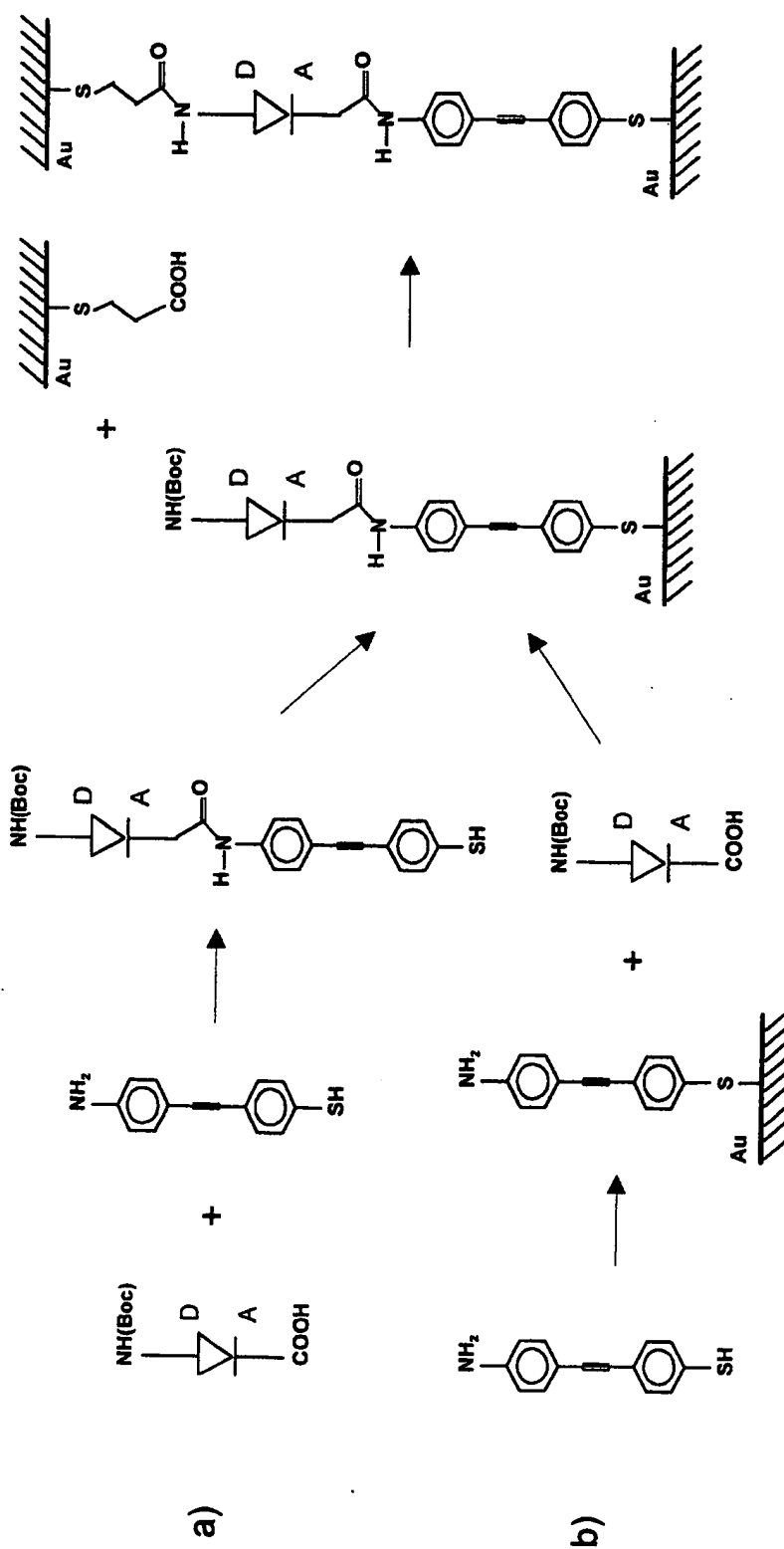


Fig. 6:

